ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 5
Введение 6

РАЗДЕЛ I
ОСНОВЫ ТЕОРИИ, КОНСТРУКЦИИ И ЭКСПЛУАТАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Глава 1. **Вопросы теории ХИТ** 10
1.1. Терминология 10
1.2. Процесс разряда 13
1.3. Введение в теорию пористого электрода 17

Глава 2. **Вопросы конструкции и классификации ХИТ** . . 23
2.1. Электроды 24
2.2. Электролиты 30
2.3. Сепараторы 33
2.4. Конструктивные особенности элементов и батарей 35
2.5. Классификация 38

Глава 3. **Практическое использование ХИТ** 44
3.1. Электрические характеристики 45
3.2. Эксплуатационные характеристики 57
3.3. Особенности эксплуатации 69
3.4. Области применения 75
3.5. Использование вычислительной техники 78
Контрольные вопросы и задания 84

РАЗДЕЛ II
ПЕРВИЧНЫЕ И ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Глава 4. **Элементы с водным и неводным электролитом** 87
4.1. Марганцево-цинковые элемеиты 87
4.2. Ртутно-цинковые элементы 111
4.3. Серебряно-цинковые элементы 117
4.4. Воздушно-цинковые элементы 120
4.5. Элементы с неводным электролитом 124

Глава 5. **Резервные батареи** 135
5.1. Водоактивируемые батареи 136
5.2. Ампульные батарен 142
5.3. Тепловые батареи 146

Глава 6. **Топливные элементы** 148
6.1. Отличительные особенности 149
6.2. Условия протекания электродных процессов 151
6.3. Кислородно-водородные топливные элементы 157
Контрольные вопросы и задания 162

РАЗДЕЛ III
АККУМУЛЯТОРЫ

Глава 7. **Свинцовые аккумуляторы** 164
7.1. Теория свинцового аккумулятора 165
7.2. Устройство стартерных свинцовых батарей 171
7.3. Устройство свинцовых аккумуляторов других типов 174
7.4. Электрические и эксплуатационные характеристики 177
7.5. Правила эксплуатации 186
7.6. Безуходный свинцовый аккумулятор 189
7.7. Произволство стартерных батарей 193
7.8. Перспективы развития 199

Глава 8. **Никель-железные аккумуляторы** 201
8.1. Теория никель-железного аккумулятора 202
8.2. Устройство никель-железных аккумуляторов 207
8.3. Характеристики и правила эксплуатации 211
8.4. Перспективы развития 214

Глава 9. **Никель-кадмиевые аккумуляторы** 215
9.1. Теория никель-кадмиевого аккумулятора 216
9.2. Устройство и характеристики 219

Глава 10. **Серебряно-цинковые аккумуляторы** 224
10.1. Теория серебряно-цинкового аккумулятора 224
10.2. Устройство и характеристики серебряно-цинкового аккумулятора 227

Глава 11. **Аккумуляторы других систем** 230
11.1. Никель-цинковые аккумуляторы 230
11.2. Серебряно-кадмиевые аккумуляторы 235
11.3. Металлогазовые аккумуляторы 237
Контрольные вопросы и задания 239

Литература 240

ББК 31.251
В18
УДК 620.9.93

Рецензенты: кафедра технологии электрохимических производств Новочеркасского политехнического института им. Серго Орджоникидзе (зав. кафедрой проф. Ф. И. Кукоз) и проф. В. Н. Флеров (Горьковский политехнический институт)

Варыпаев В. Н. и др.

В18 Химические источники тока: Учеб. пособие для хим.-технол. спец. вузов / В. Н. Варыпаев, М. А. Дасоян, В. А. Никольский; Под ред. В. Н. Варыпаева. — М.: Высш. шк., 1990. — 240 с.: ил.
ISBN 5-06-001557-2

В пособии даны основы теории, конструкции и эксплуатации химических источников тока (ХИТ). Рассмотрены наиболее распространенные первичные элементы и аккумуляторы, их устройство и характеристики. Представлены также литиевые элементы, резервные и топливные батареи, металло-газовые аккумуляторы. Книга не имеет аналогии в отечественной и зарубежной литературе и может быть полезна инженерно-техническим и научным работникам, связанным с разработкой, производством, эксплуатацией и применением ХИТ.

В $\frac{2202060000(4309000000)-159}{001(01)-90}$ 23—90

ББК 31.251
6П2.10

Учебное издание

Варыпаев Владимир Николаевич, **Дасоян** Мартин Аветисович, **Никольский** Валентин Алексеевич

ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Зав. редакцией *С. Ф. Кондрашкова.* Редактор *С. С. Трапезникова.* Мл. редактор *С. М. Ерохина.* Технический редактор *Л. Ф. Попова.* Художник *В. М. Боровков.* Художественный редактор *Е. Д. Косырева.* Корректор *С. К. Завьялова*

ИБ № 7410

Изд. № ХИМ-854. Сдано в набор 03.07.89. Подп. в печать 22.01.90. Формат 84×108 1/32. Бум. кн.-журн. Гарнитура литературная. Печать офсетная. Объем 12,60 усл. печ. л. 12,81 усл. кр.-отт. 12,88 уч.-изд. л. Тираж 11 000 экз. Зак. № 1776. Цена 50 коп.

Издательство «Высшая школа», 101430, Москва, ГСП-4, Неглинная ул., д. 29/14.

Московская типография № 8 Госкомпечати СССР. 101898, Москва, Центр, Хохловский пер., 7.

© В. Н. Варыпаев, М. А. Дасоян, В. А. Никольский, 1990

ISBN 5-06-001557-2

Цель настоящего учебного пособия — строгое и вместе с тем доступное изложение вопросов теории, устройства и характеристик основных типов химических источников тока (ХИТ). Пособие написано для студентов-электрохимиков на основе лекционного курса, читаемого в Ленинградском технологическом институте им. Ленсовета.

Химические источники тока составляют одно из наиболее быстро развивающихся направлений прикладной электрохимии, тесно связанное с электротехникой. Проблемы развития ХИТ координируются многими отраслями науки и техники, для которых химический источник тока — это прежде всего блок автономного энергоснабжения. Поэтому достижения в области ХИТ нередко определяют прогресс научно-технических направлений, создают предпосылки для разработки современной техники от космических аппаратов до товаров народного потребления. И наоборот, возникающие трудности на пути создания совершенных источников тока тормозят развитие других отраслей техники.

В пособии рассматриваются главным образом типы современных источников тока, которые находят наиболее широкое применение или являются перспективными в ближайшем будущем. Придается большое значение общим вопросам теории, конструкции и эксплуатации.

Авторы выражают искреннюю благодарность рецензентам: проф. В. Н. Флерову и коллективу кафедры технологии электрохимических производств Новочеркасского политехнического института (зав. кафедрой проф. Ф. И. Кукоз) за внимательный просмотр рукописи и полезные советы. Авторы также весьма признательны д-ру хим. наук И. А. Агуфу, д-ру техн. наук В. В. Теньковцеву и всем, чьи критические замечания по отдельным частям рукописи помогли работе над книгой.

Гл. 7 написана М. А. Дасояном, гл. 10 и 11 — В. А. Никольским, остальной материал подготовлен В. Н. Варыпаевым. Любые замечания и пожелания будут приняты авторами с благодарностью.

Авторы

История возникновения и развития химических источников тока нашего времени связана с именами итальянских ученых Л. Гальвани и А. Вольта. В 1791 г. Л. Гальвани, случайно реализовав электрохимическую цепь (электролитом служила физиологическая жидкость мышцы лягушки), выдвинул идею «животного электричества». Иное толкование этим опытам дал А. Вольта. В 1800 г. в качестве доказательства своих взглядов он представил устройства, которые генерировали электрический ток в цепи, не содержащей животные ткани (рис. В.1), — знаменитый *вольтов столб*.

Изобретение А. Вольта произвело научную сенсацию. Особое внимание привлекло действие электрического тока на химические вещества. Уже в 1800 г. Э. Карлейль и У. Никольсон наблюдали разложение воды на кислород и водород. В 1801 г. русский естествоиспытатель А. А. Мусин-Пушкин продемонстрировал химическое действие вольтова столба на заседании Петербургской Академии наук. Пропуская гальванический ток через увлажненные куски гидроксидов, Г. Дэви (1807) впервые получил металлические натрий и калий. К этому времени под действием электрического тока из водных растворов выделяли медь, цинк, серебро, золото (Л. Бруньятелли и др.). Дальнейшее развитие источников тока было связано как с усовершенствованием элементов Вольта, так и с поиском новых электрохимических систем.

Изучение свойств гальванического тока привело к результатам, которые ознаменовали начало новой эры в учении об электричестве. Х. Эрстед (1820) сообщил о магнитном действии электрического тока, Г. Ом (1825) установил прямую зависимость силы тока от напряжения в цепи, А. Ампер (1826) разработал теоретические основы электродинамики, М. Фарадей открыл явление электромагнитной индукции (1831) и законы электролиза (1833—1834), Д. Джоуль (1841—1843) опубликовал работы по тепловому действию электрического тока. Эти и другие научные достижения заложили основы двух направлений — электрохимии и электротехники.

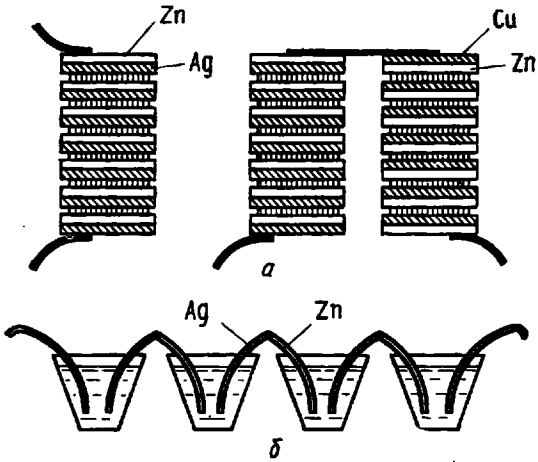


Рис. В.1. Химические источники тока А. Вольта:

а — серебряно-цинковая и медно-цинковая биполярная батарея (вольтовы столбы); *б* — серебряно-цинковая монополяряая батарея

Доступность и простота эксплуатации элементов стимулировали работы по практическому применению электрического тока и носили исключительно новаторский характер. Например, в 1832 г. чл.-кор. Петербургской Академии наук П. Л. Шиллинг создал систему электромагнитного телеграфа, которая положила начало электрической связи как в нашей стране, так и за рубежом. Акад. Б. С. Якоби разработал электродвигатель для первого в мире электросудна (1838). В качестве источника энергии служила батарея из 320 элементов Даниеля — Якоби. Работая с теми же элементами, Якоби открыл гальванопластику (1838). В 1840-х годах в Петербурге появились первые гальванические производства, на которых источниками электроэнергии служили крупные медно-цинковые батареи.

Новым этапом в развитии источников тока явилось создание гальванических элементов многократного использования — аккумуляторов.

Ж. Раффард уже в 1881 г., использовав усовершенствованную аккумуляторную батарею Г. Планте, построил электроэкипаж как прообраз современного электромобиля (напомним, что автомобиль был изобретен К. Бенцем 5 лет спустя). Использовав аналогичную батарею, Н. Н. Бенардос изобрел электросварку (1882). Вскоре

В. Юнгнером (1900) и Т. Эдисоном (1901) были разработаны первые щелочные аккумуляторы, которыми предполагалось заменить слишком тяжелые свинцовые аккумуляторы. Дальнейшее развитие техники привело к тому, что щелочные и кислотные аккумуляторы нашли широкие области применения, почти не испытывая взаимной конкуренции.

К концу XIX в. широкое распространение получили электромагнитные генераторы, вырабатывающие дешевую электроэнергию. С появлением мощных электростанций и стационарных электросетей целевое назначение ХИТ претерпело изменение. Их дальнейшее развитие диктовалось потребностью прежде всего в источниках энергопитания для различных видов транспорта (главным образом для автомобилей и электрокаров), а также в стационарных батареях для средств телеграфной и телефонной связи, радиосвязи, позднее — радиовещания. Все большее значение приобретали ХИТ в области военной техники.

После второй мировой войны в условиях начавшейся научно-технической революции технические требования, предъявляемые к ХИТ, начали заметно возрастать. Появилась потребность в автономных источниках тока с высокими электрическими и эксплуатационными характеристиками в широком диапазоне размеров и условий разряда.

Интенсивные научно-исследовательские, опытно-конструкторские и технологические работы привели к созданию новых ХИТ, в которых нашли применение не только оригинальные электродные материалы и электролиты, но и принципиально иные конструктивные решения.

Общее количество аккумуляторов и элементов, выпускаемых ежегодно во всех странах мира, исчисляется миллиардами штук. Основную часть их составляют ХИТ примерно десяти электрохимических систем. Значительно большее число систем относится к источникам тока, которые выпускаются в ограниченных количествах или находятся в стадии разработки. Уровень электрических и эксплуатационных характеристик современных ХИТ высок, а сфера их практического применения чрезвычайно многообразна. По мнению известного советского электрохимика проф. В. С. Багоцкого, «ни один другой тип источников электроэнергии не обладает таким разнообразием возможностей использования и такой универсальностью».

РАЗДЕЛ I

ОСНОВЫ ТЕОРИИ, КОНСТРУКЦИИ И ЭКСПЛУАТАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Долгое время теория химических источников тока отставала от прикладных работ по созданию новых образцов ХИТ. Не было ясности даже с механизмом элементарных токообразующих реакций. Так, независимо от состава электролита и материала катода единственной электрохимической реакцией на положительном электроде считали восстановление H^+ или H_2O до H_2. Рост поляризации при разряде ХИТ объясняли поэтому накоплением газообразного водорода на электродной поверхности, а роль окислителя в составе раствора или электрода (который назвали «деполяризатором») сводили к реакции взаимодействия его с водородом, поскольку поляризация при этом уменьшалась.

Современная теория ХИТ исходит из приоритета первичных электрохимических реакций. Например, при разряде элемента системы $Zn|ZnSO_4|HNO_3|Pt$ образование диоксида азота вызвано непосредственным восстановлением азотной кислоты по реакции

$$HNO_3 + H^+ + e^- \rightarrow NO_2 + H_2O$$

а не вторичной химической реакцией деполяризации водородного электрода:

$$^1/_2H_2 + HNO_3 \rightarrow NO_2 + H_2O$$

Роль вторичных процессов существенна в тех случаях, когда разряд протекает по механизму растворение — осаждение с образованием труднорастворимых солей или гидроксидов, кристаллизующихся на электродной поверхности.

При всем многообразии электрохимических систем

ХИТ представляется методически важным выделить общие принципы их теории, классификации, конструкции, эксплуатации, что и составляет содержание данного раздела.

Глава 1

ВОПРОСЫ ТЕОРИИ ХИТ

Образование электрической энергии при работе химического источника тока происходит за счет убыли свободной энергии Гиббса токообразующего электрохимического процесса. Протекание в электрохимической системе электрического тока возможно при соблюдении следующих условий: наличия двух электродов, характеризующихся электронной проводимостью и различающимися потенциалами; жидкого или твердого электролита с ионной проводимостью; металлического проводника, образующего внешнюю цепь.

Кинетика электродных токообразующих реакций подчиняется общим закономерностям электрохимической кинетики, известным из курса теоретической электрохимии. В ХИТ чаще используют пористые электроды, для которых процесс разряда (как правило, нестационарный) лимитируется преимущественно ростом концентрационной поляризации, а перенапряжение электрохимической стадии невелико. Диффузионные ограничения возникают в порах электродов не сразу и по мере разряда усиливаются. Менее типичным является процесс, протекающий в условиях смешанной активационно-диффузионной кинетики.

1.1. Терминология

Химическим источником тока называют устройство для непосредственного превращения химической энергии активных веществ в электрическую энергию *. Генерирование постоянного электрического тока происходит в результате протекания на электродах электрохи-

* Речь идет об электрохимическом источнике электрической энергии, однако общепринятым является термин «химический источник тока».

мических реакций. Электрохимически активные вещества могут находиться в зоне токообразующих реакций в различном физическом состоянии: твердом (цинк, диоксид свинца, хромид меди и др.), жидком (гидразин, азотная кислота, расплавленный натрий и др.) или газообразном (кислород, водород, хлор и др.).

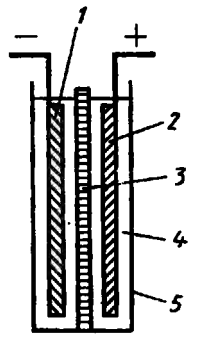


Рис. 1.1. Модель химического источника тока: *1* — отрицательный электрод; *2* — положительный электрод; *3* — сепаратор (диафрагма); *4* — раствор электролита; *5* — корпус (сосуд)

Простейшая модель ХИТ представляет собой элементарную электрохимическую ячейку (рис. 1.1) с правильно разомкнутой электрохимической цепью, характерной для химических источников тока. Процесс перехода химической энергии в электрическую, или разряд источника тока, происходит при замыкании внешней электрической цепи на омическое сопротивление в результате одновременного протекания двух электродных реакций, *электроокислительной* (анодной) с освобождением, или генерированием, электронов и *электровосстановительной* (катодной) с поглощением электронов.

Источник тока, состоящий из одной электрохимической ячейки, называют *гальваническим элементом,* или *элементом.* Группа элементов образует *гальваническую батарею,* или *батарею.* Согласно определению батарея — это два и более элемента, соединенных между собой последовательно или параллельно для совместного производства электрической энергии (ГОСТ 15596—82).

Основные и допустимые обозначения элементов и батарей, принятые в электрических схемах, показаны на рис. 1.2, *а, б, в.* Следует отметить, что знаки полярности ХИТ на схемах часто опускают.

В основе любого химического источника тока лежит электрохимическая система вида

$$(-)\,A \mid \text{Раствор электролита} \mid K\,(+)$$

Электролиты у отрицательного и положительного электродов могут различаться по составу и концентрации, например:

$$Zn \mid ZnSO_4 \mid CuSO_4 \mid Cu$$

Форма записи соответствует положительному значению напряжения системы: слева указан отрицательный электрод (цинк), справа — положительный (медь). В наименовании же источника тока первым принято называть положительный электрод: медно-цинковый элемент.

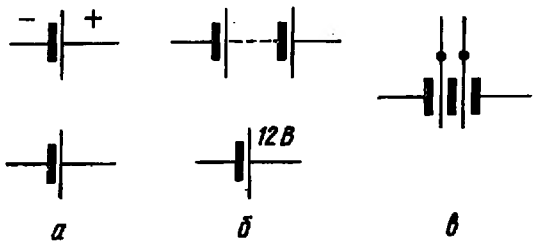


Рис. 1.2. Схемные изображения химических источников тока:

а — элемент (оба изображения равноценны); *б* — батарея из последовательно включенных элементов (нижнее изображение допустимо); *в* — батарея с отводами

Запись электрохимической системы ХИТ, хотя и соответствует неправильно разомкнутой электрохимической цепи, является общепринятой. Она указывает на основные потенциалопределяющие компоненты (активные вещества) электродов и электролита ХИТ в исходном заряженном состоянии и не должна содержать информацию о промежуточных продуктах реакции. Нет необходимости указывать и различные добавки, вводимые с определенной целью в электрод или электролит. Поэтому из двух вариантов записи систем серебряно-цинкового и марганцево-цинкового элементов

$$Zn \mid KOH \mid AgO \quad \text{и} \quad Zn \mid KOH,\ K_2[Zn(OH)_4] \mid Ag_2O,\ AgO$$

$$Zn \mid NH_4Cl \mid MnO_2 \quad \text{и} \quad Zn \mid NH_4Cl,\ ZnCl_2, CaCl_2 \mid MnO_2$$

варианты записи слева являются полными и достаточными, а справа — избыточными, так как демонстрируют промежуточные продукты разряда [оксид серебра (I), цинкат калия] и специальные добавки в электролит (хлориды цинка и кальция).

В ХИТ используют системы как с обратимыми, так и необратимыми электрохимическими реакциями. Если хотя бы на одном из электродов окислительно-восстановительный процесс протекает необратимо, то такой источник тока называют *первичным химическим источником тока.* Он способен обеспечить лишь один не-

прерывный или прерывистый разряд, поскольку электрохимическая необратимость не дает возможности привести разряженные электроды (или один из них) в исходное состояние. В наименовании этих элементов и батарей слово «первичный» обычно опускают, например ртутно-кадмиевый элемент, воздушно-цинковаи батарея.

Вторичные химические источники тока, или *аккумуляторы* (аккумуляторные батареи), создают на осиове систем с обратимо работающими электродами и могут быть использованы многократно. Для этого разряженный аккумулятор подвергают заряду — поляризации от внешнего источника постоянного тока, при котором на положительном электроде реализуется анодная реакция окисления, а на отрицательном — катодная реакция восстановления. В результате активные вещества приходят в исходное состояние. При переходе от разряда к заряду положительный электрод (катод) становится анодом, а отрицательный электрод (анод) — катодом. Такое чередование отражает сущность электрохимических реакций и делает нецелесообразным использование терминов «катод» и «анод» применительно к аккумуляторным электродам.

1.2. Процесс разряда

Рассмотрим принцип действия источника тока на примере электрохимической системы Zn|KOH|HgO. Токообразующий процесс при замыкании внешней электрической цепи такого элемента сводится к реакциям:

$$(-)\ Zn + 2OH^- \rightarrow ZnO + H_2O + 2e^-$$

$$(+)\ HgO + H_2O + 2e^- \rightarrow Hg + 2OH^-$$

Следовательно, генерирование электронов происходит при окислении восстановителя (в данном случае цинка) на отрицательном электроде, поглощение же электронов на другом конце цепи протекает при восстановлении окислителя (в данном случае оксида ртути) на положительном электроде. Процесс разряда происходит следующим образом. Поскольку в состоянии разомкнутой цепи на границах фаз «электрод — электролит» возникают скачки потенциалов, они создают на электродах разность потенциалов, называемую напряжением разомкнутой цепи (НРЦ). При замыкании внешней цепи фиксируется электрической ток, сочетаю-

щий поток электронов и ионов; ионный ток обеспечивается электролитом и(или) растворителем. Сила тока — фуикция НРЦ с поправкой на поляризационное и омическое сопротивление системы и зависит от скорости протекания электрохимических реакций. Нередко скорость разряда лимитируется диффузионными ограничениями процесса.

Суммарная реакция в приведенном примере сводится к уравнению

$$Zn + HgO \rightarrow ZnO + Hg$$

которое демонстрирует окислительно-восстановительный процесс. В отличие от химической окислительно-восстановительной реакции электрохимический процесс распадается на две реакции — окисления и восстановления. Пространственно они разделены и четко локализованы в зонах электродов, при этом происходит перенос зарядов через границы фаз в виде расчлененных актов окисления и восстановления.

Преобразование химической энергии активных веществ в энергию электрическую часто представляют как результат химической реакции между окислителем и восстановителем. Формально это так, и тогда, например, различие взаимодействия кислорода с водородом по химическому и электрохимическому механизмам сведется к тому, что в первом случае переход электрона от восстановителя (водорода) к окислителю (кислороду) происходит на ничтожно малом расстоянии между молекулами — участницами реакции, а во втором случае тот же переход электронов осуществляется по проводнику первого рода конечной длины, и поэтому водородный электрод может быть удален от кислородного электрода на достаточно большое расстояние.

Неформальный подход выявляет особенности электрохимического механизма окислительно-восстановительного процесса, имеющие важные практические последствия и не наблюдающиеся при протекании химической реакции, которая описывается тем же стехиометрическим уравнением. Во-первых, катодная и анодная реакции, протекая с одинаковой абсолютной скоростью, тем не менее обладают индивидуальными кинетическими закономерностями. Поэтому все факторы (температура, состав и концентрация электролита, физико-химические свойства электродной поверхности), влияю-

щие на кинетику электродных реакций, воздействуют на электрохимические характеристики электродов различным образом. Это может проявляться в активации одного электрода и одновременно пассивации другого, в малой поляризации одного из электродов и значительной другого. Во-вторых, время разряда ХИТ определяется продолжительностью катодной или анодной реакции, торможение которой, например, из-за пассивации или при резком возрастании концентрационной поляризации может сделать дальнейший разряд бесполезным или невозможным. В-третьих, электрохимический процесс легко управляем в широком диапазоне параметров в отличие от трудноуправляемого химического процесса.

В приведенном примере электрохимическое взаимодействие кислорода с водородом может происходить при строго заданной скорости от ничтожно малой до достаточно высокой. Химическое взаимодействие тех же газов протекает при очень высокой скорости вплоть до взрыва. Совершенно очевидно и различие энергетической результативности окислительно-восстановительных процессов: в электрохимическом варианте генерируется упорядоченная электроэнергия, химический вариант сопровождается лишь тепловым эффектом.

Электрохимические токогенерирующие системы могут образовываться на основе активных веществ, не обязательно являющихся составными частями электродов. Ими могут быть компоненты раствора электролита или даже вещества, поступающие в зону электрохимической реакции извне. В качестве примеров рассмотрим системы

$$Mg \mid NaCl \mid H_2O\,(Pd) \text{ и } Zn \mid KOH \mid O_2\,(C)$$

Первая из них интересна тем, что здесь активным веществом положительного электрода служит растворитель электролита — вода. Материал электрода заключен в круглые скобки, так как нерастворим и прямого участия в процессе токообразования не принимает, хотя и играет важную роль токоотвода и электрокатализатора. Электродные реакции описывают уравнениями:

$$(-)\ Mg + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2 + 2e^-$$

$$(+)\ 2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$$

Вторая система лежит в основе первичного воздушно-цинкового элемента. При разряде расходуются цинковый электрод и кислород воздуха:

$$(-)\ Zn + 2OH^- \rightarrow Zn(OH_2) + 2e^-$$

$$(+)\ {}^1/_2 O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$$

Угольный электрод, как и палладиевый, является токоотводом и одновременно электрокатализатором.

Процесс разряда ХИТ как процесс превращения одних химических веществ в другие характеризуется изменением химической энергии системы. В идеальном случае в электрохимической системе происходит термодинамически обратимое превращение химических веществ. При этом, как известно из химической термодинамики, максимальная электрическая работа $\Delta W_{макс}$ в изобарно-изотермических условиях соответствует изменению энергии Гиббса:

$$\Delta W_{макс} = -\Delta G_{pT}. \qquad (1.1)$$

Поэтому с учетом зависимости $\Delta W = zFE$ напряжение электрохимической системы E пропорционально изменению энергии Гиббса. Величина E в изобарных условиях, характерных для работы ХИТ, связана также с изменением энтальпии, что следует из уравнения Гиббса — Гельмгольца:

$$E = -\frac{\Delta H}{zH} + T\left(\frac{dE}{dT}\right)_p. \qquad (1.2)$$

Соотношение $\Delta G/\Delta H$ называют термодинамическим (идеальным) коэффициентом полезного действия (КПД) химического источника тока $\eta_т$. Коэффициент $\eta_т$ характеризует эффективность превращения химической энергии системы в электрическую энергию при протекании тока бесконечно малой величины.

Для большинства электрохимических систем, реализованных в ХИТ, $dE/dT < 0$. В этом случае $\Delta G < \Delta H$, $\eta_т < 1$ и в адиабатических условиях, т. е. в условиях тепловой изоляции, генерирование электрической энергии сопровождается повышением температуры системы. В изотермических условиях часть теплоты, соответствующей тепловому эффекту реакции (а именно теплота Пельтье), будет рассеиваться в окружающую среду. Если $dE/dT > 0$, то $\Delta G > \Delta H$ и $\eta_т > 1$. Это означает, что в изотермических условиях в электрическую энергию переходит не только теплота реакции, но и некоторое

количество теплоты, поглощенной из окружающей среды; в адиабатических условиях система будет охлаждаться.

В реальных условиях разряда через ХИТ протекает ток конечного значения I. Система перестает быть термодинамически обратимой. Под влиянием кинетических явлений и факторов конструкции напряжение при разряде U становится ниже значения E, а полнота превращения активных веществ, которую можно оценить коэффициентом использования $K_{исп}$, — меньше единицы. Поэтому фактический КПД источника тока $\eta_ф$ заметно ниже термодинамического КПД:

$$\eta_ф = \eta_т K_{исп} U/E. \qquad (1.3)$$

Часть полезной энергии при разряде теряется, превращаясь в теплоту. Закономерности реального разряда рассматриваются в гл. 3 в связи с обсуждением электрических характеристик ХИТ.

1.3. Введение в теорию пористого электрода

Энергетические характеристики химического источника тока повышаются по мере снижения истинной плотности тока до возможно малых значений. Однако технические требования, предъявляемые к ХИТ, в большинстве случаев могут быть реализованы при обеспечении высокой габаритной плотности тока. Сочетание низкой *истинной* с высокой *габаритной* плотностью тока достигается за счет увеличения поверхности электрода без изменения его размеров. Наиболее эффективный способ развития электродной поверхности заключается в применении пористых электродов. Такие электроды обеспечивают интенсификацию токогенерирующих процессов и позволяют наиболее полно использовать активные вещества.

Характеристика структуры пористого электрода складывается из сочетания таких параметров, как объемная пористость, удельная истинная поверхность, эффективный диаметр, фактор извилистости пор и др. *Объемной пористостью* П называют отношение объема пор к габаритному объему электрода. *Фактор извилистости пор* β — отношение условной усредненной, или эффективной, длины поры к толщине электрода. Имеются в виду только сквозные поры, поэтому $\beta \geqslant 1$. Пористый электрод обладает чрезвычайно развитой по-

верхностью, которую называют *истинной* $S_{\text{ист}}$ в отличие от габаритной $S_{\text{габ}}$. Величина $S_{\text{ист}}$, отнесениая к единице габаритного объема или массы, есть *удельная объемная* S_V и удельная массовая S_m поверхности.

Электрохимнческие свойства пористых электродов определяются их структурой, которая в зиачительной степени зависит от характеристик исходного материала. Часто для этой цели используют полидисперсные порошки, поэтому по́ровое пространство электрода имеет сложную и нередко весьма причудливую конфигурацию. Разветвленная последовательно-параллельная электрическая цепь по толщиие пористого электрода образуется из иоиного тока за счет ионной проводимости электролита, заполняющего поры, и электронного тока, пронизывающего зерна твердой фазы, как это показано на рис. 1.3. Таким образом, макроструктура пористого электрода существенно влияет на прохождение электрического тока и перенос веществ, участвующих в токогенерирующих реакциях.

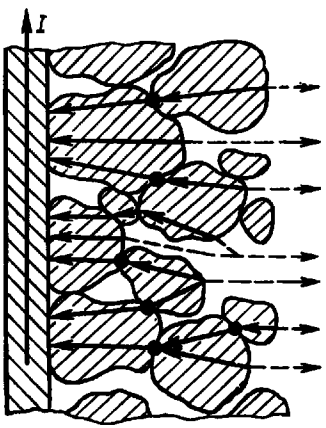


Рис. 1.3. Схема образования электрической цепи в пористом электроде:
штриховые линии — ионный ток; сплошные линии — электронный ток

Электрическое сопротивление электролита в порах электрода толщиной d оценивают эмпирической величиной *относительного сопротивления,* или коэффициентом ослабления электрической проводимости, $\varepsilon = R_{\text{п}} R_{\text{э}}^{-1}$, где $R_{\text{п}}$ — электрическое сопротивлеиие электролита в порах электрода; $R_{\text{э}}$ — электрическое сопротивление слоя электролита толщиной d. Коэффициент ε увеличивается по мере снижения пористости и роста фактора извилистости. В расчетах используют также величину *эффективной удельной электрической проводимости* электролита в порах $\varkappa_{\text{эф}} = \varkappa\varepsilon^{-1}$. При этом исходят из допущения об условиой макроскопической одиородности пористого электрода. Эффективная электрическая проводимость может быть также найдена по формуле $\varkappa_{\text{эф}} = \varkappa\Pi\beta^{-2}$. Аналогичным является поиятие *эффективного коэффициента диффузии:* $D_{\text{эф}} = D\varepsilon^{-1}$.

С точки зрения распределения электрохимического процесса по объему пористый электрод неоднороден, составляя *систему с распределенными параметрами*. Эффективность использования электродной поверхности неодинакова, она максимальна в зоне фронтальной поверхности, обращенной к электроду другого знака, и убывает по толщине электрода. Поэтому фактически реализуемый ток разряда при некоторой заданной плотности тока всегда ниже теоретического, определяемого величиной $S_{ист}$.

Снижение интенсивности электрохимического процесса в электроде по мере удаления от фронтальной поверхности связано с двумя причинами. Во-первых, в объеме пористого электрода затруднен подвод ионов, участвующих в токообразующей реакции, и отвод продуктов этой реакции. Из трех процессов переноса вещества, справедливых для гладкого электрода, — миграция, диффузия и конвекция — последний почти не протекает, скорость же второго падает с увеличением глубины пор и снижением их диаметра. Во-вторых, пористый электрод по сравнению с гладким компактным электродом обладает значительно меньшей электрической проводимостью. Омическая составляющая потенциала растет по толщине от фронтальной к тыльной поверхности, если электрод односторонний, и от периферии к центру, если плоский электрод работает с обеих сторон или электрод имеет цилиндрическую форму.

Таким образом, соотношение плотности тока на различных участках пористого электрода зависит от характера изменения поляризации по толщине электрода, от значения омических составляющих, а также от эффективности диффузионных процессов, протекающих в порах. Совокупность всех этих закономерностей названа *макрокинетикой пористого электрода* в отличие от микрокинетики, которая рассматривает закономерности электрохимической реакции на микроэлектродной поверхности без учета явлений за ее пределами.

Важной практической задачей является оценка распределения плотности тока по объему пористого электрода. Допустим: пористый электрод имеет форму пластины и образует псевдогомогенную (однородную) среду; плотность тока снижается в направлении, нормальном к фронтальной плоскости, и в глубине электрода достигает нуля; концентрация электролита по толщине пластины постоянна и диффузионные ограничения от-

сутствуют; электрическое сопротивление твердой фазы электрода пренебрежимо мало. С учетом всех перечисленных условий распределение скорости электрохимического процесса в объеме электрода можно описать системой уравнений

$$i_x = -\varkappa_{эф} \frac{d\varphi}{dx}, \tag{1.4}$$

$$i_V = -\frac{di_x}{dx} = \varkappa_{кин} f(\varphi), \tag{1.5}$$

где i_x и i_V — плотности тока на глубине x в расчете на сечение пор и на единицу объема электрода; φ — потенциал.

Таким образом, эффективность пористого электрода зависит от эффективной электрической проводимости $\varkappa_{эф}$ и эффективной кинетической (поляризационной) проводимости $\varkappa_{кин}$. Согласно определению $\varkappa_{кин} = S_V i_0 b^{-1}$, где i_0 — плотность тока обмена электродной реакции, и $b = 2RT/F$.

Решение системы уравнений (1.4) и (1.5) при граничном условии $i_x = 0$ при $x \to \infty$ дает уравнение производительности пористого электрода, представляющей собой габаритную плотность тока i_S:

$$i_S = \left(2\varkappa_{кин}\varkappa_{эф} \int_{\varphi_-}^{\varphi_x} f(\varphi)\, d\varphi \right)^{1/2}. \tag{1.6}$$

Далее, из уравнений (1.4) и (1.5) следует:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{\varkappa_{кин}}{\varkappa_{эф}} f(\varphi). \tag{1.7}$$

Соотношение $(\varkappa_{эф}/\varkappa_{кин})^{1/2}$, имеющее размерность длины, названо *эффективной глубиной проникновения процесса* или *характерной длиной* l. Поэтому вместо (1.7) можно записать

$$\frac{d^2\varphi}{d(x/l)^2} = f(\varphi). \tag{1.8}$$

Допустим, что плотность тока линейно зависит от потенциала; установим, кроме того, следующие граничные условия: $\varphi = \varphi_0$ при $x = 0$, $\varphi = 0$ при $x \to \infty$. Тогда уравнение (1.8) имеет следующее решение:

$$\varphi = \varphi_0 \exp(-x/l). \tag{1.9}$$

Следовательно, электрохимический процесс в рассматриваемом частном случае затухает по глубине электрода экспоненциально.

Рассмотрим электрод конечной толщины d, при этом необходимо граничное условие $d\varphi/dx=0$ при $x=d$. Это означает, что градиент потенциала по глубине электрода падает и вблизи тыльной поверхности пластины становится равным нулю. Тогда решение уравнения (1.8) с учетом принятых допущений дает выражение, которое характеризует распределение плотности тока на глубину x:

$$i_x = i_S \frac{ch\,[(d-x)/l]}{ch\,(d/l)}. \qquad (1.10)$$

Характерная длина l служит критерием неравномерности распределения плотности тока по толщине пористого электрода. На глубине l плотность тока в e (2,72) раз ниже, чем на фронтальной поверхности, и такое снижение скорости электрохимической реакции считается приемлемым. Отношение d/l, называемое *модулем Тиле*, характеризует степень равномерности работы пористого электрода. При $d/l>1$ электрод работает неравномерно и тем менее эффективно, чем выше модуль Тиле. При $d/l<1$ плотность тока распределяется по объему относительно равномерно.

На рис. 1.4 дана графическая зависимость i_x/i_S—x, построенная с использованием уравнения (1.10) для двух электродов, условно тонкого ($d_1=0{,}5l$) и толстого ($d_2=2{,}5l$). Из рисунка видно, что в тонком электроде уменьшение плотности тока по глубине незначительно и он работает достаточно эффективно. Величина i_x определяется кинетикой собственно электрохимической стадии, а влияние омической составляющей незначительно. Наоборот, толстый электрод работает неравномерно, плотность тока по толщине падает до величины $0{,}15i_S$, при этом определяющую роль

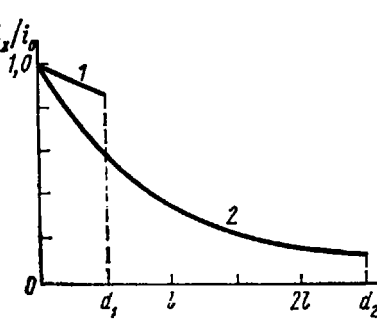


Рис. 1.4. Распределение плотности тока по толщине в тонком (*1*) и толстом (*2*) пористом электроде

играет омический фактор. Поэтому увеличивать толщину пористого электрода с целью интенсификации процесса разряда следует в разумных пределах.

С ростом плотности тока линейная поляризационная зависимость переходит в полулогарифмическую, и изменение потенциала по глубине электрода приобретает более сложный характер. Повышение величины i_s приводит к снижению l, плотность тока i_x падает более резко. В результате пористый электрод по эффективности приближается к гладкому электроду.

Если электрод работает в диффузионном режиме и омическая составляющая мала, характер затухания процесса по толщине также зависит от соотношения d/l, но характерную длину l рассчитывают по формуле

$$l = (zF^2 D_{эф}/S_V k_р)^{1/2}.$$

При этом вводят допущение, что константа скорости $k_р$ пропорциональна концентрации реагента (протекает реакция первого порядка). Как и при активационно-омическом режиме разряда, рост плотности тока в этом случае существенно влияет на падение i_x по толщине и электрохимический процесс смещается к фронтальной поверхности электрода.

Математическое моделирование пористого электрода связано с построением физических моделей. Простейшая из них представляет собой систему параллельных капилляров одинакового диаметра и весьма условна, модель в виде пересекающихся капилляров переменного сечения точнее отражает неупорядоченный характер реальных пористых электродов, но в математическом выражении является более сложной.

При эксплуатации ХИТ пористые электроды нередко работают в широком диапазоне токовой нагрузки в условиях смешанного активационно-диффузионного режима. Математическое описание этого варианта с учетом омических факторов достаточно громоздко; определенные затруднения вызывает моделирование объемных и морфологических изменений в процессе разряда. В целом теория макрокинетики пористого электрода (см.: Ксенжек О. С. и др.; Чизмаджев Ю. А.) позволяет с помощью ЭВМ оценивать распределение процесса по толщине электрода и выбирать структуру порового пространства. Рекомендация общего характера сводится к требованию оптимального сочетания толщины электрода с достаточно высокой пористостью и относитель-

но низким фактором извилистости; кроме того, для снижения влияния омических факторов важно обеспечить высокую электрическую проводимость электрода и электролита. Слишком высокая пористость сокращает удельную поверхность электрода и может отразиться на его механической прочности.

Глава 2

ВОПРОСЫ КОНСТРУКЦИИ И КЛАССИФИКАЦИИ ХИТ

Конструкция химического источника тока должна наилучшим образом способствовать реализации тех энергетических возможностей, которые заключены в конкретной электрохимической системе. Конструктивное устройство отдельного элемента и батарен в целом подчинено обеспечению эффективной работы электродов, создавая наиболее благоприятные условия для протекания токообразующих электрохимических реакций.

Одновременно конструкция ХИТ как инженерного устройства должна соответствовать тем техническим требованиям, которые определяются областью применения данного источника тока. Речь идет о конструктивных особенностях, обеспечивающих наиболее полное практическое использование источника тока в заданных условиях окружающей среды в течение заданного отрезка времени. Нередко необходимо учитывать и конструктивные особенности изделия — потребителя электроэнергии, в состав которого входит элемент или батарея.

К обязательным требованиям, которые предъявляются к конструкции ХИТ любого типа, относятся:

— разделение электродов, предотвращающее короткое замыкание;

— развитие активной электродной поверхности;

— обеспечение условий равномерной работы электродов;

— подавление нежелательных процессов, включая побочные реакции и утечку тока;

— механическая прочность при минимальной материалоемкости;

— создание удобств при эксплуатации, которые обеспечиваются, например, при разработке герметичных источников тока.

Современные химические источники тока чрезвычайно многообразны и нередко достаточно сложны по конструкции, однако непременными составными частями любого из них остаются электроды, электролит и сепаратор, а также корпус с крышкой.

2.1. Электроды

Типичный электрод ХИТ состоит из активной массы и токоведущего каркаса.

Активная масса — это смесь химических веществ, обеспечивающих протекание токообразующих реакций. Ее компонентами являются активное вещество и добавки, улучшающие работоспособность электрода. *Активное вещество* — реагент, который непосредственно участвует в электрохимической реакции. Наиболее распространенными активными веществами отрицательного электрода являются такие металлы, как свинец, цинк, железо, кадмий, магний, литий, окисляющиеся при разряде до оксидов, гидроксидов или солей при достаточно электроотрицательном потенциале. В отдельных случаях используют водород, гидразин и другие восстановители. В качестве активного вещества положительного электрода чаще используют оксиды или гидроксиды металлов (PbO_2, MnO_2, NiOOH, AgO, HgO), которые при разряде восстанавливаются до металла или оксида (гидроксида) более низкой степени окисления при достаточно электроположительном потенциале. Кроме того, применяют CuCl, кислород, реже — хлор, пероксид водорода.

Основные характеристики, позволяющие сравнить энергетические возможности активных веществ, даны в табл. 2.1. Умножение абсолютного значения стандартного потенциала на теоретическую удельную емкость дает *теоретическую удельную энергию* активного вещества $w_{уд}$, выраженную в (Вт·ч)/г. Числовые значения $w_{уд}$ являются относительными, как и сами величины электродных потенциалов, зависящие от выбора электрода сравнения.

Добавки в активную массу отличаются разнообразием и избирательностью действия, лишь немногие из

Таблица 2.1. **Электрохимические характеристики активных веществ (25° С)**

Вещество	Электролит	Электродная реакция при разряде	Стандартный потенциал, В	Теоретическая удельная емкость, А·ч/г
		Отрицательные электроды		
Zn	NH_4Cl	$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$	—0,763	0,82
	KOH	$Zn + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2 + 2e^-$	—1,245	0,82
Pb	H_2SO_4	$Pb + HSO_4^- \rightarrow PbSO_4 + H^+ + 2e^-$	—0,359	0,26
	$HClO_4$	$Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^-$	—0,126	0,26
Fe	NaOH	$Fe + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2 + 2e^-$	—0,877	0,96
Cd	KOH	$Cd + 2OH^- \rightarrow Cd(OH)_2 + 2e^-$	—0,809	0,48
Mg	NaCl	$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^-$	—2,363	2,20
Li	LiOH	$Li \rightarrow Li^+ + e^-$	—3,045	3,86
H_2	H_2SO_4	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	0,000	26,59
	KOH	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	—0,828	26,59
$N_2H_4 \cdot H_2O$	KOH	$N_2H_4 \cdot H_2O + 4OH^- \rightarrow N_2 + 5H_2O + 4e^-$	—1,160	3,34
		Положительные электроды		
PbO_2	H_2SO_4	$PbO_2 + HSO_4^- + 3H^+ + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + H_2O$	1,685	0,22
MnO_2	KOH	$MnO_2 + H_2O + e^- \rightarrow MnOOH + OH^-$	0,35	0,31
	NH_4Cl	$MnO_2 + 4H + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	1,23	0,62
NiOOH	KOH	$NiOOH + H_2O + e^- \rightarrow Ni(OH)_2 + OH^-$	0,49	0,29
AgO	KOH	$AgO + H_2O + 2e^- \rightarrow Ag + 2OH^-$	0,607	0,43
Ag_2O	KOH	$Ag_2O + H_2O + 2e^- \rightarrow 2Ag + 2OH^-$	0,345	0,23
HgO	KOH	$HgO + H_2O + 2e^- \rightarrow Hg + 2OH^-$	0,098	0,25
CuCl	NaCl	$CuCl + e^- \rightarrow Cu + Cl^-$	0,137	0,27
O_2	H_2SO_4	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1,229	3,35
	KOH	$O_2 + 2H_2O + 4e_- \rightarrow 4OH^-$	0,401	3,35
Cl_2	$ZnCl_2$	$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1,358	0,76
H_2O_2	KOH	$HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightarrow 3OH^-$	0,88	1,58

электродов не содержат те или иные из них. Наиболее типичными являются электропроводящие, активирующие, стабилизирующие и связующие, реже встречаются гидрофобизирующие, каталитически активные и другие добавки.

Электропроводящие добавки вводят в активную массу при низкой электрической проводимости активного вещества, что характерно для положительных электродов. Лишь немногие оксиды обладают, подобно PbO_2, достаточно высокой электронной проводимостью. Так, удельная электрическая проводимость NiOOH равна примерно 10^{-6} См/м, γ-MnO_2 — 1 См/м, тогда как β-PbO_2 — 8 См/м и графита — 300 См/м. Для снижения электрического сопротивления активной массы используют тонкодисперсный графит, сажу, металлические порошки никеля, серебра, меди. Эти материалы образуют своеобразный электропроводящий скелет, обеспечивающий подвод электронов к реакционной зоне активного вещества (при реакции окисления — отвод электронов). Для максимальной эффективности действия дисперсность добавки должна быть более высокой, чем дисперсность активного вещества.

На оптимальное соотношение дисперсности частиц добавки и зерен активного вещества влияет вклад контактного электрического сопротивления в точках их соприкосновения в общую величину омической составляющей электродного потенциала. Наблюдается тенденция роста контактного электрического сопротивления во времени из-за окисления контактной поверхности, и при слишком высокой дисперсности электропроводящей добавки эта тенденция усиливается.

Активирующие добавки обладают депассивирующим эффектом. Пассивация особенно характерна для отрицательных металлических электродов и проявляется в наибольшей степени при разряде в экстремальных условиях — при пониженной температуре или при высокой токовой нагрузке. Механизм действия активирующих добавок связан с их влиянием на структурные характеристики активной массы и оксидной пленки, а также с их способностью активировать электродную поверхность за счет адсорбции. Примером добавки, действующей по первому варианту, служит сульфат бария, который вводят в электрод из губчатого свинца. По второму варианту действует добавка сульфид-иона, адсорбирующаяся на поверхности железного электрода.

Назначение *стабилизирующих добавок* — препятствовать процессу старения активной массы, который проявляется в агломерации (слипании) — зереи активного вещества или в рекристаллизации мелких кристаллов в более крупные. Это приводит к сокращению электродной поверхиости и, как следствие, к ухудшению работоспособиости электрода. К стабилизирующим добавкам относятся органические расширители свинцового электрода или соляровая фракция для кадмиевого электрода.

Связующие добавки применяют для придаиия электроду механической прочности. Чаще других используют высокомолекулярные органические соединения, эффективио препятствующие осыпаиию активной массы. Такие соединения, как поливиниловый спирт, карбоксиметилцеллюлоза, политетрафторэтилен образуют своеобразный химически инертный каркас, лишь незначительно экранирующий активное вещество. Поэтому при соблюдении оптимальной (обычио малой) концентрации связующие добавки почти не влияют на электрохимическую активность и электрическую проводимость активной массы.

Гидрофобизирующие и *каталитически активные добавки* предназиачены для улучшения работоспособности главиым образом газодиффузионных электродов, на которых реализуются токообразующие реакции с участием газообразиых активных веществ.

Токоведущий каркас. Активная масса в исходном состоянии обычно представляет собой порошкообразный или пастообразный материал. Каркас электрода предназиачен для того, чтобы зафиксировать активную массу в габаритах электрода и обеспечить электрическую связь между зернами активного вещества и выводом соответствующего знака источника тока. Каркас должеи обладать высокой электрической проводимостью, не допускать механических потерь активной массы и иметь иизкую отиосительиую массу (отиошеиие массы каркаса к массе электрода). При этом чем лучше электрический контакт активной массы с каркасом, тем иже омические потери напряжения и тем полиее используется активное вещество при разряде.

Различают каркасы, сохраняющие электродную поверхиость открытой и закрывающие электродную поверхность. Первые из иих можио назвать каркасами открытого типа, вторые — каркасами закрытого типа.

Каркас открытого типа выполняют в виде проволочной, сетчатой или решетчатой основы (рис. 2.1), на которую напрессовывают (навальцовывают) или в которую вмазывают активную массу электрода. В таком виде каркас практически не экранирует электродную поверхность и обладает низкой относительной массой.

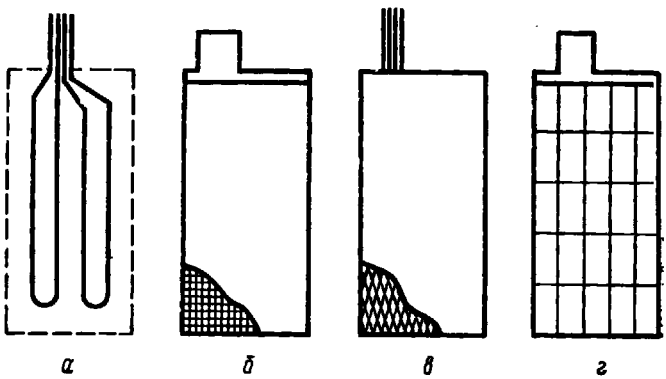


Рис. 2.1. Варианты каркаса электрода открытого типа: *а* — проволочный; *б* — сетчатый из плетеной сетки; *в* — сетчатый из просечной сетки; *г* — решетчатый

Сетчатый или решетчатый каркас имеет в верхней части проволочный токоотвод или токоотводящую планку с ушком, предназначенным для соединения с выводом источника тока. Применение подобных каркасов возможно в том случае, если активная масса обладает определенными связующими свойствами и хорошим сцеплением с основой.

Если активная масса не имеет необходимой прочности и даже мелкоячеистая сетка не в состоянии предотвратить разрушение электрода, используют *каркас закрытого типа*. В общем виде он представляет собой замкнутую емкость с несплошными стенками, которую заполняют активной массой (рис. 2.2). Металлические каркасы, изготовленные из сетки или перфорированной ленты, — так называемые ламели, широко используют в щелочных аккумуляторах. Аналогичны металлические коробчатые каркасы, применяемые в некоторых свинцовых аккумуляторах. Панцирные каркасы трубчатой формы из токонепроводящего материала (стеклоткани

или пластмассы) дополняют системой токоотводов в виде металлической гребенки, зубцы которой располагаются по оси трубок.

К недостаткам электродов ламельной, коробчатой и панцирной конструкции относятся высокая относительная масса каркасов, а также сравнительно высокое электрическое сопротивление, связанное, в первую очередь, с экранированием электродной поверхности стенками каркаса. Однако такая конструкция электродов делает их исключительно прочными и долговечными, что дает им определенные преимущества перед намазными, вальцованными или прессованными электродами с каркасом открытого типа.

Промежуточное положение занимают *металлокерамические (спеченные) электроды,* каркас которых представляет собой тонкопористую металлокерамическую пластину из высокодисперсного карбонильного никеля. Активная масса вводится в поры такой пластины специальными методами (см. гл. 9). Металлокерамический каркас прочен, значительно меньше, чем стенки ламели, экранируют электродную поверхность и одновремен-

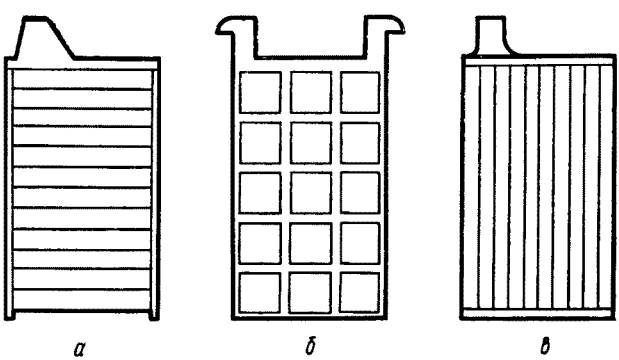


Рис. 2.2. Варианты каркаса электрода закрытого типа:
а — ламельный; *б* — коробчатый; *в* — панцирный

но обеспечивает хороший электрический контакт с зернами активного вещества. Поэтому электроды такого типа отличаются долговечностью и высокой работоспособностью. Их недостатками являются прежде всего высокая стоимость и низкая технологичность изготовления.

2.2. Электролиты

Раствор электролита, как и электроды, имеет первостепенное значение при работе ХИТ: электролит наряду с активными веществами образует электрохимическую систему и во многом определяет всю совокупность характеристик источника тока. Токообразующие реакции протекают на электродах при прямом участии компонентов раствора электролита. Природа, состав и концентрация электролита существенно влияют на кинетические закономерности при разряде ХИТ.

Для одних источников тока электролит играет роль активного вещества, что следует из стехиометрического уравнения суммарной реакции разряда. Так, для системы $Pb|H_2SO_4|PbO_2$ образование продуктов разряда происходит при непосредственном участии электролита — серной кислоты:

$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$$

В других случаях участие электролнта или растворителя в электродных реакциях не проявляется столь явно. Например, разряд системы $Zn|KOH|HgO$ описывается суммарным уравнением $Zn + HgO \rightarrow ZnO + Hg$, которое может создать впечатление о неучастии электролита в токообразующем процессе. Судя по уравнениям электродных реакций (см. разд. 1.2) это не так, и поэтому в прикатодном слое концентрация гидроксид-ионов выше, а в прианодном — ниже, чем в межэлектродном пространстве.

Таким образом, первое назначение электролита — обеспечить электродные реакции участвующими в них ионами и молекулами. Подвод ионов к электродной поверхности осуществляется, как правило, за счет миграции и диффузии, и скорость каждого из процессов существенно зависит от состава и концентрацин электролита. Кроме того, от природы электролита зависят растворимость и структура твердофазных продуктов разряда. Поэтому электролит оказывает влияние и на концентрационную поляризацию, и на пассивацию электродной поверхности при разряде, что в конечном итоге отражается на энергоемкости источника тока. Второе назначение электролита — образовывать внутреннюю электрическую цепь между электродамн. Поэтому электролит должен обладать высокой ионной проводимостью.

К электролитам предъявляется и ряд других требований. Они должны обладать стабильностью во времени и минимальной агрессивностью по отношению к активным веществам и конструкционным материалам, а также иметь невысокую стоимость; не должны оказывать вредное воздействие на окружающую среду.

В подавляющем большинстве ХИТ применяют водные растворы электролитов. Находят применение и неводные растворы электролитов. Разрабатываются источники тока на основе солевых расплавов, а также твердых электролитов.

Среди *водных* электролитов широко распространеиы растворы гидроксидов калия и натрия. На рис. 2.3 показаны сочетания обратимых в щелочном электролите электродов, образовавших системы всех, за исключением свинцово-кислотного, наиболее распространенных современных аккумуляторов. Раствор КОН используется в ряде известных первичных элементов на основе системы $Zn|KOH|Me_xO_y$, где Me_xO_y — MnO_2, Ag_2O, HgO, а также O_2.

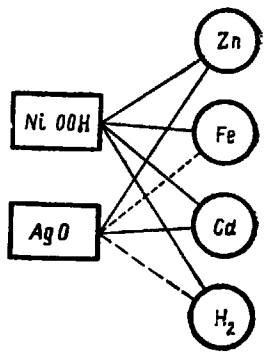


Рис. 2.3. Обратимые электрохимические системы на основе щелочного электролита:

сплошная линии — система реализована; штриховая линия — система в стадии реализации; пунктирная линия — система не представляет практического интереса

Щелочные электролиты обладают достаточно высокой электрической проводимостью в широком интервале температуры за счет подвижности как катиона, так и гидроксид-иона. Они относительно слабо взаимодействуют с активными веществами (исключение составляет железный электрод); допускают применение в качестве конструкционного материала малоуглеродистой стали и многих пластмасс; нетоксичиы и умеренно агрессивны по отношению к окружающей среде; доступиы и недороги. Недостатком щелочных электролитов является подверженность карбонизации при взаимодействии с углекислым газом воздуха, что постепенно снижает электрическую проводимость раствора.

Большое практическое значенне в качестве электролита свиицового аккумулятора имеет серная кислота. К ее преимуществам следует отнести высокую электри-

ческую проводимость, низкую температуру замерзания, невысокую стоимость. Агрессивность этого электролита по отношению к окружающей среде удается подавить, например, применением специальных клапанов, в некоторых случаях использованием матричного электролита. Другие кислоты (например, хлорная и кремнефтористоводородиая) применяются редко.

Водные солевые электролиты обладают умеренной ионной проводимостью, их используют в некоторых первичных элементах, в частности в марганцево-цинковых, для которых невысокая электрическая проводимость не имеет решающего значения.

В *неводных электролитах* наибольший интерес вызывают системы с апротонными растворителями. Они позволяют применять в качестве анодного материала литий, обладающий наивысшей среди металлов теоретической удельной емкостью (см. табл. 2.1). Чаще других используют растворы перхлората лития в пропиленкарбонате и бромида лития в смеси ацетонитрила с пропиленкарбонатом. Эти растворители наряду с этилацетатом и γ-бутиролактоном обеспечивают диссоциацию растворенных в них солей лития и приемлемую электрическую проводимость растворов.

Расплавленные соли, которые сравнительно давно и успешно применяют в тепловых первичных батареях (см. гл. 5), в настоящее время привлекли внимание в связи с разработкой новых типов аккумуляторов. Однако высокая рабочая температура (300 °С и выше) активизирует коррозионные процессы и создает научно-технические проблемы, которые с трудом поддаются инженерному решению.

Твердофазные электролиты нашли практическое применение лишь в последнее время. Они характеризуются отиосительно высокой ионной проводимостью, которая обеспечивается чаще всего одним из катионов. Электролит практически исключает побочные реакцин, что дает ему преимущество перед другими типами электролитов. Разновидностью твердого электролита является ионнообменный электролит, также обладающий униполярной проводимостью.

Особое место занимают *матричные электролиты.* Они представляют собой жидкие (водные или неводные) растворы или расплавы, зафиксированные в порах. непроводящего электролитоносителя. Матрицей служит обычно тонкопористая диафрагма, плотно при-

легающая к электродам. При этом электролит приобретает полезное свойство — он становится нетекучим, хотя его электрическая проводимость снижается. Эксплуатационные характеристики источников тока с таким электролитом существенно улучшаются. Разновидностью матричного электролита можно считать *загущенный электролит*. Здесь функцию матрицы выполняет малоподвижная пространственная структура из макромолекул, образованных с помощью тиксотропных добавок (крахмал, мука, кремнезем).

2.3. Сепараторы

Основное назначение сепараторов ХИТ — предотвращать прямой контакт разноименных электродов во избежание короткого замыкания. Поэтому сепараторы изготовляют из диэлектрических материалов, а внутренняя электрическая цепь обеспечивается за счет ионной проводимости электролита, заполняющего поры или промежутки в несплошном сепараторе. В зависимости от особенностей электродных процессов и физико-химических свойств активных масс появляются дополнительные функции сепаратора: механически удерживать активную массу, противодействуя разрушению электрода или росту дендритов; препятствовать проникновению продуктов разряда одного электрода к поверхности другого, устраняя вредные побочные реакции; обладать газопроницаемостью. В элементах с матричным электролитом сепаратор становится электролитоносителем, удерживающим капиллярными силами жидкий раствор или расплав у поверхности электродов.

Сепараторы должны обладать химической стойкостью по отношению к электролиту и активным массам: особенно опасны как окислители положительные электроды. Важны также механические свойства, обеспечивающие, в частности, возможность применения автоматизированных линий сборки ХИТ, а также доступность сырья и дешевизна.

Различают сепараторы трех видов: разделители, пористые диафрагмы и ультрамикропористые мембраны.

Сепараторы-разделители являются, по существу, дистанционными прокладками, фиксирующими необходимый зазор между электродами. Они представляют собой тонкие стержни из винипласта, эбонита, стекла или

резиновый шнур; все шире применяют крупноячеистые сетки и решетки из полиэтилена или винипласта.

Сепараторы-пористые диафрагмы образуют группу разнообразных материалов с тонкопористой структурой. Они имеют гладкую или ребристую поверхность и используются в виде карточек, лент или конвертов. К микропористым сепараторам с максимальным эффективным диаметром пор ниже 50 мкм относятся микропористый эбонит (мипор), микропористый винипласт (мипласт) и некоторые другие. К макропористым сепараторам с максимальным диаметром пор порядка 80—300 мкм относятся различные синтетические ткани, волокнистые и нетканые материалы, а также бумага.

Сепараторы-ультрамикропористые мембраны представляют собой полимерные материалы, взаимодействующие с электролитом. В исходном состоянии такой сепаратор беспорист, однако при набухании мембрана увеличивается по толщине, при этом появляются межмолекулярные поры эффективного диаметра 2—40 нм, по которым осуществляется перенос ионов. В отличие

Таблица 2.2. **Характеристики пористых сепараторов**

Наименование материала	Толщина, м	Объемная пористость, %	Эффективный диаметр пор, мкм		Относительное электрическое сопротивление
			максимальный	средний	
Мипласт	0,3—1,0 (0,8—3,2)*	39—42	35	10—20	4,0—5,0
Мипор	0,5—0,8 (1,4—1,6)*	50—55	5	0,7—1	4,5—5,5
Поровинил	0,5—0,8 (1,4—1,6)*	80—85	40	8—15	3,5—4,0
Стеклосепаратор	0,4—0,6	90	120	70	1,2—1,6
Хлориновая ткань	0,3—0,6	60—65	100	20—25	1,6—3,0
Капроновая ткань (арт. 56003)	0,1	60	100	22	3,0
Щелочестойкая бумага	0,03**		100		
Нетканый полипропилен	0,1—0,4	65—75	100	20	1,5—2,5
Гидратцеллюлозная пленка 100	0,03**			0,04	8,0
Привитый полиэтилен	0,03			0,04	10—20

* В скобках указана габаритная толщина с учетом ребер.
** Толщина в сухом виде.

от диафрагм, которые инертны по отношению к электролиту, набухающие мембраны проявляют селективность, влияющую на проводимость и диффузию тех или иных ионов. Взаимодействуя с электролитом, мембраны нередко подвергаются разрушению, поэтому сепаратор обычно применяют многослойным. Сепараторы-мембраны обладают также кристаллодержащими свойствами, препятствуя сквозиому прорастанию металлических дендритов, в этих случаях их называют барьерными сепараторами. Примером служат гидратцеллюлозная пленка (целлофан) и полиэтиленовая пленка с радиационно привитой акриловой кислотой (привитой полиэтилен).

Представляют практический интерес так называемые ламинаты — совмещенные в один слой ультрамикропористые пленки, обладающие различными свойствами. Такие сепараторы имеют улучшенные технологические и эксплуатационные характеристики.

Некоторые характеристики типичных пористых диафрагм и ультрамикропористых мембран, применяемых в отечественных ХИТ, даны в табл. 2.2. Первые четыре типа сепаратора предназначены для кислотных, остальные — для щелочных источников тока. Нетканый полипропилен широко используется в источниках тока с неводным электролитом.

2.4. Конструктивные особенности элементов и батарей

В наиболее простых вариантах конструкции первичных и вторичных источников тока имеется один положительный и один отрицательный электроды, которые расположены взаимно *плоскопараллельно, соосно* или *спирально* (рис. 2.4). Между ними прокладывается сепаратор. Один из электродов контактирует с корпусом, другой — с крышкой, изолированной от корпуса. Таким образом, корпус и крышка выполняют функцию выводов, предназначенных для соединения с внешней электрической цепью. Так устроены многие первичные элементы марганцево-цинковой, ртутно-цинковой и других систем, а также некоторые дисковые и цилиндрические щелочные аккумуляторы.

Конструкция источника тока усложняется, если с целью развития электродной поверхности и увеличения запаса энергии вместо одиночных электродов использовать по два и более электрода каждого знака, сое-

динеиных параллельно в *полублоки.* Два полублока из плоских прямоугольных электродов, которые часто называют пластинами, образуют *электродный блок.* Такое устройство особенно характерно для аккумуляторов.

Пластины соединяют в полублок с помощью металлической *баретки,* которая состоит из *мостика* и *выво-*

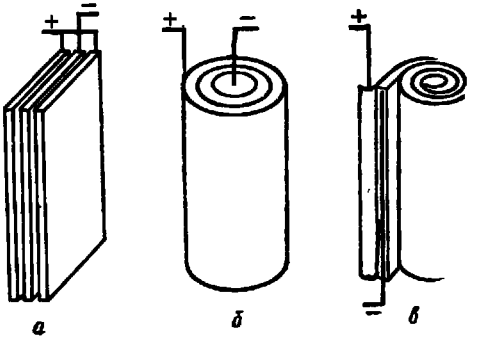


Рис. 2.4. Взаимное расположение электродов источника тока:
а — плоскопараллельное, *б* — соосное; *в* — спиральное

да, или *борна.* К мостику припаивают или приваривают ушки одноименных пластин. Вывод пропускают сквозь крышку. Иногда роль мостика играет разъемное соединение — шпилька или болт с гайками, который пропускается сквозь отверстия в ушках. Имеются и другие способы соединения пластин. Так, каркас электрода может иметь проволочный вывод, в этом случае токоотводы в виде пучка проволоки впаивают непосредственно в пустотелый борн. Типичные варианты соединения пластин в полублок показаны на рис. 2.5.

Корпус источника тока или *бак* (иногда — сосуд) должен быть химически стойким, механически прочным, обладать минимальной массой и нередко высоким электрическим сопротивлением. Он изготовляется из стали, эбонита, полиэтилена, полипропилена, полиамида и других материалов, в редких случаях — из прессованного стекла. Выбор материала определяется как свойствами электролита, так и условиями эксплуатации источника тока. Крышка, изготовленная обычно из того же материала, что и корпус, имеет отверстия для выводов, а также для пробки или клапана.

Одиночные элементы используют на практике относительно редко из-за низкого разрядного напряжения, которое для тех или иных электрохимических систем лежит в диапазоне от 0,5 до 3 В. Для обеспечения более высокого напряжения элементы соединяют последовательно в батареи. В электрическую цепь включают строго однотипные элемеиты, обладающие одинаковыми параметрами. Типичная батарея представляет собой группу первичных элемеитов или аккумуляторов, заключенных в общий корпус и соединенных между собой межэлементиыми соединениями, или перемычками. Батарея имеет два и более вывода и нередко соответствующую маркировку.

Корпус батареи в зависимости от особенностей конструкции называют моноблоком, контейнером, батарейным ящиком, футляром. Если батарея состоит из нескольких элементов, предпочтителен пластмассовый моноблок, представляющий собой монолитный корпус с необходимым числом ячеек, отделенных одна от другой тонкой перегородкой. Применение моноблока позволяет обеспечить жесткость конструкции и снизить массу батареи. В моноблоки собирают все типы стартерных

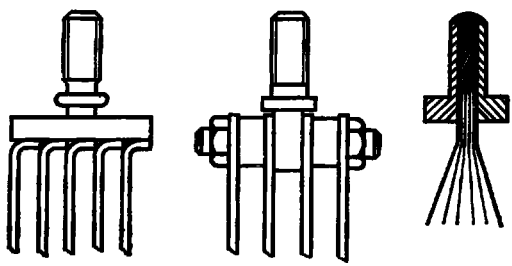


Рис. 2.5. Варианты соединении пластин в полублоки:
а — сварное соединение с помощью баретки; *б* — разъемное соединение с помощью шпильки; *в* — соединение пайкой с помощью полого борна

кислотных батарей и некоторые типы щелочных батарей. Контейнер, батарейный ящик, футляр — разновидиости пластмассовых, металлических, деревянных корпусов со сплошными или несплошными стенками, в которых в определенном порядке размещают элементы

батареи. Особенности конструкции зависят от дополнительных условий эксплуатации батареи.

Конструкция перемычек определяется величиной токовой нагрузки. В батареях малой мощности применяют проволочные или ленточные перемычки. Их припаивают или приваривают к токоведущим частям соседних элементов. Для аккумуляторных батарей с высокой токовой нагрузкой перемычки имеют вид массивных литых планок или полос. На батареях, рассчитанных на умеренные токи разряда, перемычки более тонкие. Соединение перемычек с борнами бывает неразъемным, что характерно для моноблочной конструкции, или разъемным. Встречаются прижимные контрактные перемычки в виде коротких пружинок.

Иногда соединение элементов в последовательную цепь осуществляют без перемычек. Наиболее совершенной является связь между элементами в биполярной батарее. Она обеспечивается конструкцией биполярного электрода: катод одного элемента плотно соединен с анодом соседнего. Надежен способ соединения двух аккумуляторов в батарею путем сварки вдоль одной из сторон стальных корпусов. Для этого каждый из аккумуляторов имеет особую разводку токоотводов: в одном из них положительный блок соединен с корпусом, а отрицательный выведен на борн; в другом, наоборот, отрицательный блок соединен с корпусом, а положительный — с борном. Если токи разряда невелики, а токоотводами служат дно и крышка элемента, допустимо использовать прямой контакт дна одного элемента с крышкой соседнего. Такой способ соединения характерен для дисковых и цилиндрических элементов; батареи, собранные из них, имеют столбчатую форму.

2.5. Классификация

Исторически сложилось деление всех химических источников тока на три большие группы: первичные элементы и первичные батареи; топливные элементы и электрохимические генераторы; аккумуляторы и аккумуляторные батареи.

Первичные элементы. Основным отличительным признаком первичных химических источников тока является электрохимическая необратимость, связанная с необратимостью электрохимической реакции на одном или обоих электродах. Поэтому первичные элементы и

батареи предназначены для одноразового непрерывного или прерывистого разряда. Обратимость ХИТ зависит не только от природы электрохимической системы, но и от индивидуальной характеристики полусистемы электрод — электролит. Так, система Zn|KOH|AgO, обратимая в случае использования пористого цинкового электрода в ограниченном объеме электролита, оказывается необратимой по отрицательному электроду, если применять монолитный цинк, погруженный в избыточный объем электролита.

На схеме 2.1 представлены наиболее известные элементы и батареи, а также некоторые менее известные, имеющие перспективы развития в ближайшем будущем.

Все первичные химические источники тока можно разделить на активные и активируемые. Особенностью *активных элементов* является наличие прямого контакта электродов с электролитом, что обусловливает их готовность к разряду в любой момент. При этом возникают условия для протекания самопроизвольных побочных реакций, приводящих к потере энергии — саморазряду. *Активируемые,* или *резервные, элементы* (обычно батареи) длительное время могут находиться в нерабочем состоянии по одной из трех причин: электролит надежно изолирован от электродов, находится в твердом состоянии и химически инертен или вообще отсутствует. Самопроизвольная потеря энергии в этих источниках тока связана главным образом с твердофазными процессами деградации электродных материалов, скорость которых значительно ниже, чем скорость реакций на границе раздела фаз электрод — раствор. Для приведения резервной батареи в состояние готовности к действию она должна быть подвергнута активации.

Активные первичные элементы, в свою очередь, делятся на *элементы с водным, неводным* и *твердым электролитом.* В элементах первой подгруппы используют как свободный, так и матричный электролит. Элементы со свободным объемом электролнта преобладали в XIX в. и в наше время встречаются редко. Элементы с матричным электролитом (сухие элементы) удобны в использовании, составляют основную массу современных источников тока небольшой мощности. Средн них широкое распространение имеют марганцево-цинковые, воздушно-цинковые и ртутно-цинковые элементы и батареи. Элементы с неводным электролитом получили известность лишь в последнее десятилетие. Благодаря

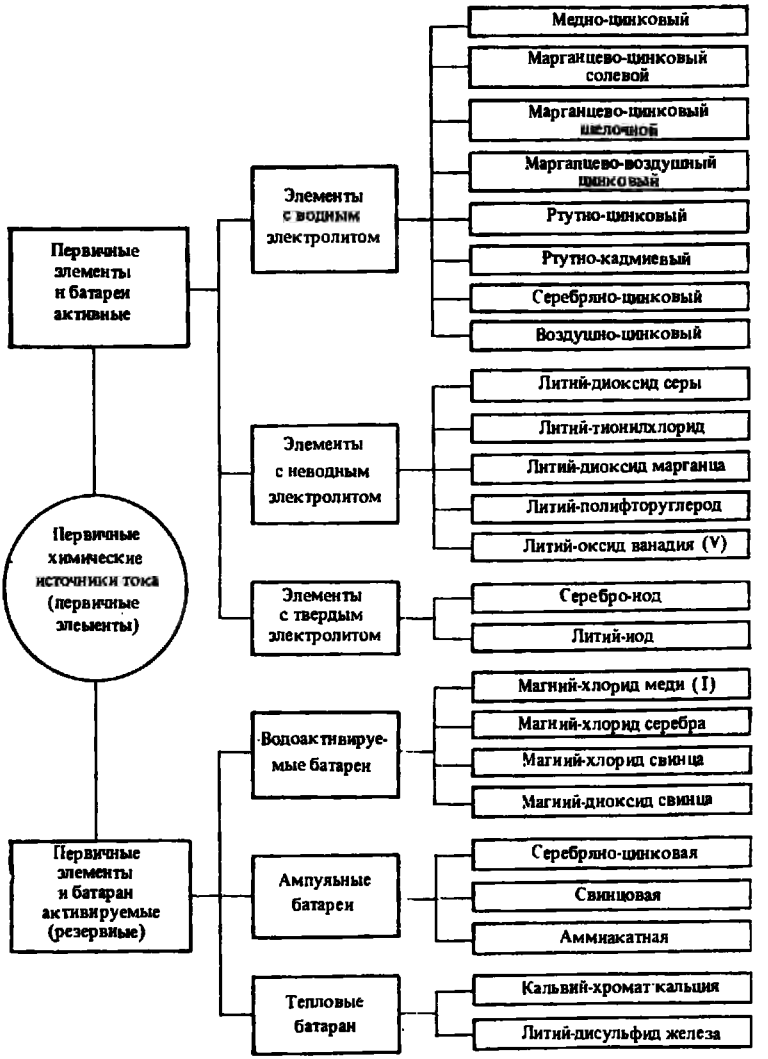


Схема 2.1. **Классификация первичных ХИТ**

высоким удельным характеристикам они способны успешно конкурировать с элементами других типов. Перспективы их массового распространения связаны с проблемами повышения технологичности и снижения стоимости. Практическое применение элементов с твер-

дым электролитом из-за низкой мощности пока ограничено, перспектива их развития не вполне ясна.

Среди активируемых источников тока различают *водоактивируемые, ампульные* и *тепловые батареи.* Водоактивируемые источники тока хранятся до приведения в действие без электролита. Электролитом служит природная вода, поступающая в элементы в требуемый момент. К наиболее известным ХИТ этого типа относят медно-магниевые батареи. В ампульных источниках тока используют агрессивный электролит, заключенный на период хранения в герметичные ампулы. При активации электролит автоматически распределяется по элементам. Наилучшими характеристиками обладают серебряно-цинковые ампульные батареи. Тепловые источники тока отличаются тем, что в них электролит находится в твердом кристаллическом состоянии. Батарея активируется при расплавлении электролита интенсивным нагреванием с помощью теплового генератора.

Топливные элементы. Эта группа ХИТ имеет характерные особенности первичных элементов — в них, как правило, используют необратимые электрохимические системы, которые подвергают непрерывному или прерывистому разряду. Однако топливные элементы, а также топливные батареи, которые называют электрохимическими генераторами, настолько специфичны по устройству и принципу работы, что их традиционно выделяют в отдельную группу. В отличие от первичных элементов в них активные вещества поступают в зоны токообразующих реакций извне. Теоретически топливный элемент должен работать неограниченно долго, поскольку запас активных веществ катода и анода может многократно восполняться. Фактически электрохимические генераторы имеют ограниченный срок службы, что связано с протеканием необратимых побочных реакций.

Существует ряд признаков, по которым классифицируют топливные элементы: по рабочей температуре электролита — на низкотемпературные (ниже 100 °С), среднетемпературные (100—500 °С) и высокотемпературные (выше 500 °С); по химическим свойствам электролита — на щелочные и кислотные; по физическому состоянию электролита — на элементы с жидким, твердым и матричным электролитом; по физическому состоянию активных веществ — на элементы с газообразными, жидкими и твердыми реагентами. Кроме того, топливные элементы различают по виду активного вещест-

ва отрицательного электрода: водородные, гидразиновые, метанольные и др.

Аккумуляторы. Эта группа ХИТ отличается от первичных и топливных элементов электрохимической обратимостью электродов, и поэтому они являются химическими источниками тока многократного использования. Разряженный аккумулятор приводят в исходное энергетическое состояние пропусканием постоянного электрического тока в направлении, обратном направлению тока при разряде. Число подобных зарядно-разрядных циклов может достигать десятков тысяч — для аккумуляторов одних типов и ограничиваться цифрой 5 — для других.

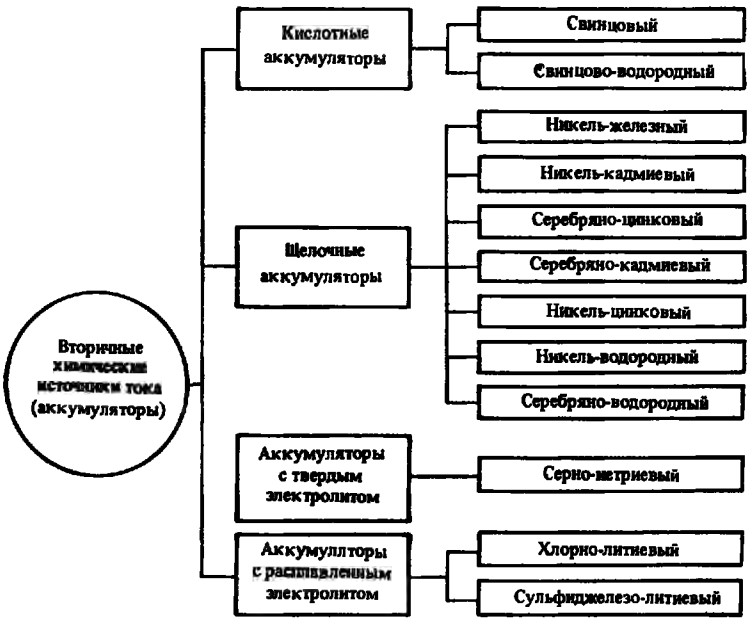


Схема 2.2. **Классификация вторичных ХИТ**

На схеме 2.2 показаны современные аккумуляторы, получившие широкое распространение, а также менее распространенные, но достаточно важные с точки зрения перспектив их технического применения. Основным классификационным признаком служит тип электроли-

та. Различают аккумуляторы с кислотным, щелочным, твердым и расплавленным электролитом.

Промышленность выпускает единственный *кислотный аккумулятор* — свинцовый. Негерметичные свинцовые аккумуляторы имеют ряд разновидностей в зависимости от области практического применения. Выпуск герметизированных (безуходных) свинцовых батарей, начавшийся с недавнего времени, непрерывно возрастает. По масштабам производства свинцово-кислотные источники тока значительно преобладают над вторичными источниками тока других систем. В стадии разработки находится кислотный свинцово-водородный аккумулятор.

В *щелочных аккумуляторах* используют электрохимические системы, представленные на рис. 2.3. В нашей стране наиболее распространены никель-железные, за рубежом — никель-кадмиевые аккумуляторы. Затем по масштабам промышленного выпуска следуют серебряно-цинковые аккумуляторы. Серебряно-кадмиевые аккумуляторы пользуются ограниченным спросом из-за их высокой стоимости. Многие годы продолжаются работы по усовершенствованию никель-цинкового аккумулятора, имеющего высокие удельные характеристики, но недостаточный срок службы. Следует отметить никель-водородный аккумулятор, положивший начало новому типу весьма перспективных источников тока — металлогазовым аккумуляторам.

В стадии интенсивной разработки находятся *аккумуляторы с твердым электролитом,* обладающие исключительно высокой удельной энергией. Среди них следует отметить серно-натриевый аккумулятор, работающий при температуре около 300 °С.

Большое внимание уделяется созданию *аккумуляторов с расплавленным электролитом.* Предпочтение отдается системам вида $Li|LiA|FeS_x$ (А — анион), которые должны обеспечить аккумулятору не только высокие удельные характеристики, но и большой срок службы.

Существуют и иные признаки классификации ХИТ, например *форма.* Согласно ГОСТ 26812—86 все, за малым исключением, первичные элементы и аккумуляторы по форме делят на прямоугольные, цилиндрические и дисковые. Высота цилиндрических источников тока больше или равна диаметру, высота дисковых — меньше диаметра.

Название источника тока определяется его электрохимической системой. По возможности используют условную форму наименования системы, которая не раскрывает стехиометрню активных веществ и электролита, но является достаточной. Поэтому, например, аккумулятор системы Fe|NaOH|NiOOH называют иикельжелезным, но не щелочным метагидроксидионикелевожелезным. Тип электролита указывают лишь в необходимых случаях: так, существуют солевой марганцево-цинковый и щелочной марганцево-цинковый элементы. Однако при наименовании источииков тока иовых систем название электродов дается полностью (см. схему 2.1).

Глава 3

ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХИТ

Далеко не любая электрохимнческая система может быть реалнзована в виде законченного инженерного устройства — аккумулятора или первичного элемента. Это зависит от ряда научно-технических и технико-экоиомических предпосылок — теоретнческих достижений электрохнмнческой науки, технического уровня материаловедения и других смежных дисциплин, а также технологических возможностей и экономической целесообразности. Поэтому некоторые системы, предложенные в XIX в., нашли техническое воплощение спустя несколько десятнлетий или продолжают находиться в стадии исследования.

Так, система для серебряно-цинкового аккумулятора, предложенная В. Юнгнером (1898), была реализована лишь в 1943 г. после того, как были найдены условия циклирования цинкового электрода и был изобретен набухающий барьерный сепаратор. Коммерческий успех был достигнут спустя еще 10—15 лет, когда удалось повысить характернстики и удешевить технологию изготовления аккумуляторов. Другой пример: система $Li|LiA|F_2$, которая теоретически обладает наивысшим запасом химической энергии и давно привлекает к себе внимание спецналнстов, до сих пор остается

нереализованной из-за непреодолимых научно-технических трудностей по созданию фторного электрода.

Далеко не каждый технически осуществленный вариант аккумулятора или элемента находит определенное практическое применение. Известно, что более сотни электрохимических систем существовали в виде действующих образцов источников тока, однако немногие из них нашли относительно широкий спрос и заняли место в ряду ХИТ, выпускаемых промышленностью. В настоящее время к ним относятся 6—7 обратимых и 12—15 необратимых систем, главным образом, на основе водных растворов. Некоторые источники тока выпускают ограниченными партиями для обеспечения различных научно-технических программ.

Практическая значимость каждого химического источника тока в значительной степени определяется совокупностью электрических, эксплуатационных, технико-экономических характеристик, которыми он обладает. От сочетания этих и других параметров зависит конкурентоспособность конкретного образца, его конъюнктурные показатели, в конечном итоге — широта сферы и уровень массовости практического применения, а значит, и масштабы промышленного производства.

3.1. Электрические характеристики

Напряжение. Эта характеристика является одной из важнейших электрических характеристик. Следует различать напряжение электрохимической системы, напряжение разомкнутой цепи, разрядное напряжение, номинальное напряжение. Для вторичных источников тока представляет интерес зарядное напряжение.

Напряжение электрохимической системы E^0, или электродвижущая сила электрохимической системы (ЭДС), характеризует не столько реальный химический источник, сколько именно электрохимическую систему, лежащую в его основе. Величину E^0 рассчитывают по уравнению Гиббса — Гельмгольца (1.2), она представляет собой разность стандартных потенциалов электродных реакций, протекающих при разряде.

Расчет ЭДС для нестандартных условий производят

по уравнению Нернста. Так, для системы A|X, Y|K токообразующие реакции могут быть следующими:

$$(-)\,aA + x'X \rightarrow pP + y'Y + ze^-$$

$$(+)\,kK + x''X + ze^- \rightarrow qQ + y''Y$$

где X и Y — компоненты раствора электролита, участвующие в реакциях; P и Q — продукты реакций; a, k, x, y, z — стехиометрические коэффициенты.

После записи уравнений Нернста для равновесных потенциалов E^p_+ и E^p_- и соответствующих преобразований получим

$$E^p = E^p_+ - E^p_- = E^0 + \frac{2{,}3RT}{zF} \lg \frac{a_K^k a_A^a a_X^x}{a_Q^q a_B^\beta a_Y^y},$$

где a — активности соответствующих компонентов.

Напряжение разомкнутой цепи $U_{рц}$ (НРЦ) представляет собой разиость бестоковых электродных потеициалов источника тока, измеренную при разомкнутой внешней цепи. Величина НРЦ включает также алгебраическую сумму гальвани-потенциалов на границах разнородиых металлов цепи. Долгое время ЭДС и НРЦ отождествляли и термин НРЦ не применялся, однако в действительности лишь в отдельных случаях $U_{рц} = E^p$, чаще всего $U_{рц} < E^p$. Эта неидентичность объясняется причинами, которые иллюстрируют отличие реального источника тока от условной ячейки, моделирующей его электрохимическую систему:

— активное вещество электрода может иметь нестехиометрический состав, например MnO_x (условно $x=2$, фактически $2{,}0 \geqslant x \gg 1{,}7$) или $NiO_x \cdot yH_2O$ (условно $x=1{,}5$, фактически $x > 1{,}5$);

— бестоковый потенциал может не быть равновесным, в этом случае реализуется стационарный потенциал, менее электроположительный для положительного электрода и менее электроотрицательный для отрицательного электрода, неравенство $U_{рц} < E^p$ становится очевидным, например, полусистемы $Zn|NH_4Cl$ или $Fe|NaOH$;

— активная масса по химическому составу неидентична активному веществу (она содержит добавки и продукты побочных реакций), аккумуляторные электроды содержат продукты недозаряда;

— состав электролита отличается от теоретического

наличием примесей, добавок и продуктов основных и побочных реакций;

— величина $U_{рц}$ может относиться к частично разряженному или неполностью заряженному источнику тока.

Разрядное напряжение, или *напряжение* источника тока, относится к характеристикам, наиболее важным для потребителей ХИТ. Различается начальное напряжение $U_н$, конечное напряжение $U_к$ и среднее напряжение $U_{ср}$. В каждом случае имеется в виду напряжение при разряде определенным режимом, т. е. при определенных параметрах токовой нагрузки и окружающей температуры.

Полное уравнение баланса разрядного напряжения при токе разряда I имеет следующий вид:

$$U = U_{рц} - \eta_+ - \eta_- - \Delta U_{эл\text{-}т} - \Delta U_с - \Delta U_{эл\text{-}ды} - \Delta U_{вс}, \quad (3.1)$$

где η_+ и η_- — поляризация электродов, причем условно $\eta_+ = E_{I=0} - E_I$, $\eta_- = E_I - E_{I=0}$, поэтому $\eta_+ > 0$ и $\eta_- > 0$; $\Delta U_{эл\text{-}т}$ — падение напряжения в слое электролита между разноименными электродами; $\Delta U_с$ — падение напряжения в сепараторе, а фактически — в электролите, содержащемся в порах сепаратора; $\Delta U_{эл\text{-}ды}$ — падение напряжения в электродах; $\Delta U_{вс}$ — падение напряжения в контактах, токоотводах и других участках внешнего электросопротивления за пределами собственно электродов (до точек замера напряжения). Таким образом, разрядное напряжение ниже НРЦ на сумму электрохимических ($\eta_+ + \eta_-$) и омических ($I\Sigma R_i$) составляющих.

В частных случаях отдельные составляющие могут быть близки или равны нулю. Например, $\Delta U_с = 0$, если сепаратором являются дистанционные ограничители; $\Delta U_{эл\text{-}т} = 0$, если сепараторы прижаты к электродам.

Разряд химического источника тока — пример нестационарного электрохимического процесса, который сопровождается изменением во времени как электродных потенциалов, так и напряжения в целом. Причинами нестационарности параметров служат непрерывное изменение фазового и химического состава электродов, а также состава и концентрации электролита. Кроме того, в ходе разряда пористого электрода происходит постепенное перемещение электродных реакций от фронтальной поверхности в более труднодоступные тонкопористые слои, что вызывает рост поляризации и повышение омических потерь напряжения. Этому способствует усиление пассивации электродов продуктами

разряда. В результате напряжение ХИТ в процессе разряда падает.

На рис. 3.1 показаны некоторые характерные графики зависимости напряжение — время, которые называют *разрядными характеристиками* или *разрядными кривыми*. Разрядные кривые могут иметь различную форму, которая зависит от природы электрохимической системы, механизма электродных реакций, режима разряда, конструкции и технологии изготовления электродов. Влияние этих факторов на напряжение рассматривается в разд. II и III на примере конкретных ХИТ. Характер изменения напряжения обычно определяется одним из электродов, который больше другого подвержен падению бестокового потенциала, более ощутимо поляризуется, в котором рост омического сопротивления более значителен.

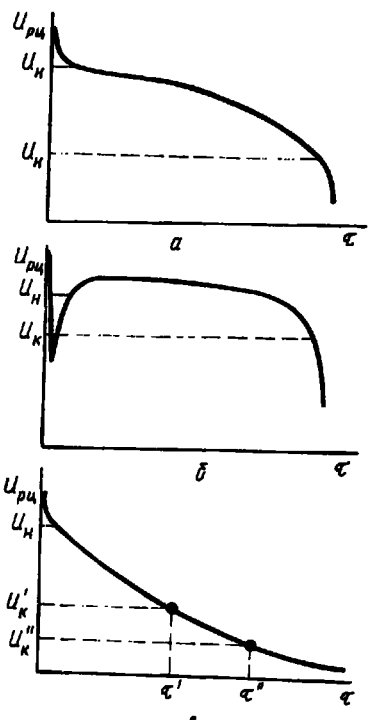


Рис. 3.1. Варианты разрядных характеристик химических источников тока

На кривых рис. 3.1 обозначены характерные точки — $U_{рц}$, $U_н$, $U_к$. Величина НРЦ отвечает разности бестоковых потенциалов непосредственно перед началом разряда. Начальное напряжение $U_н$, судя по рисунку, не обязательно соответствует первым секундам разряда, оно измеряется через установленный промежуток времени и отвечает началу относительно стабильного (нередко прямолинейного) участка разрядной кривой. Достижение $U_к$ означает, что наметилось резкое падение напряжения из-за того, что запас активного вещества одного из электродов (реже обоих одновременно) почти исчерпан (рис. 3.1, *а, б*) или более низкое напряжение

не имеет практического смысла (рис. 3.1, *в*). Интервал $U_н$—$U_к$ составляет рабочий диапазон напряжения, который важен для практического применения ХИТ. Поэтому, судя по разрядной кривой *в*, к одному и тому же источнику тока можно предъявлять различные требования по диапазону напряжения, предположим, более жесткие ($U_н$—$U'_к$) для энергопитания радиоаппаратуры и менее жесткие ($U_н$—$U_к''$) для электроигрушки. В обоих случаях имеет место *недоразряд, или различная глубина разряда,* поскольку, судя по характеру разрядной кривой *в,* запас активных веществ при $U_к$ еще не исчерпан.

Полезной для расчетов величиной является среднее напряжение

$$U_{ср} = 1/\tau \int_0^{\tau} U \mathrm{d}\tau,$$

которое может быть приближенно рассчитано по формуле

$$U_{ср} = 1/N \sum_{i=1}^{N} U_i,$$

где N — число замеров (не менее 5) через одинаковые интервалы времени.

Номинальное напряжение $U_{ном}$ — условная величина напряжения, близкая $U_н$. Оно обычно указано на торговой этикетке и служит доступной потребителю характеристикой источника тока данного типа.

Как следует из анализа уравнения (3.1), напряжение при разряде ХИТ зависит от величины разрядного тока I. Графическую зависимость U—I называют *вольтамперной характеристикой* источника тока.

В первом приближении уравнение (3.1) можно упростить, представив в виде

$$U = U_{рц} - IR_{вн},$$

где $R_{вн}$ — внутреннее сопротивление ХИТ, равное сумме поляризационного сопротивления $R_{пол} = (\eta_+ + \eta_-)/I$, и омического сопротивления всех компонентов внутренней электрической цепи $R_{ом} = I\Sigma R_i$. Отсюда следует, что вольт-амперная характеристика должна графически выражаться прямой линией, пересекающей ось ординат в точке $U_{рц}$. Но величина $R_{вн}$ в ходе разряда не остается

постоянной: растет поляризация электродов, повышается электрическое сопротивление электродов за счет фазовых и структурных превращений, изменяется проводимость электролита. Поэтому кривая $U—I$ в широком диапазоне токовой нагрузки обычно криволинейна.

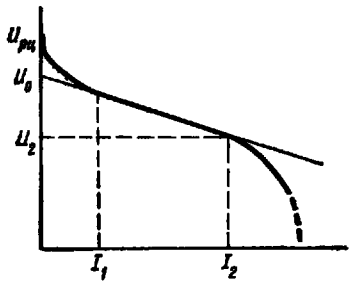


Рис. 3.2. Типичная вольт-амперная характеристика химического источника тока

Типичная вольт-амперная характеристика представлена на рис. 3.2. Экстраполяция прямолинейного участка кривой на ось ординат дает величину напряжения U_0. Очевидно, уравнение

$$U = U_0 - IR_{вн}$$

достаточно точно описывает зависимость $U — I$ в интервале разрядного тока $I_1—I_2$, для которого внутреннее сопротивление — величина постоянная, при этом $R_{вн} = (U_0—U_2)/I_2$.

При заряде аккумулятора контролируют *зарядное напряжение* $U_з$. Уравнение баланса напряжения при заряде включает те же составляющие, что и в уравнении (3.1) с учетом $U_з > U_{рц}$:

$$U_з = U_{рц} + \eta_+ + \eta_- + I \sum^{l} R_l.$$

По мере заряда при $I = \text{const}$ растет поляризация электродов, нередко возрастают и омические составляющие. Поэтому типичная зарядная кривая $U_з—\tau$ характеризуется ростом $U_в$. После окончания заряда напряжение стабилизируется, что соответствует стационарному процессу электролиза воды.

Емкость. *Разрядной емкостью* C называют количество электричества, которое источник тока отдает при заданном режиме разряда до достижения заданного конечного напряжения $U_к$. Единицей измерения емкости ХИТ согласно ГОСТ 4.362—85 является ампер-час.

Способ расчета емкости зависит от токового режима разряда. В общем случае

$$C = \int_0^{\tau} I \, d\tau. \qquad (3.2)$$

Если разряд ведут стабилизированным током $I=\text{const}$ в течение времени τ, то согласно (3.2) $C=I\tau$. Если источник тока разряжают при постоянном сопротивлении внешней цепи $R_{\text{ц}}$, то ток разряда при этом плавно снижается, и расчет ведут по уравнению

$$C = 1/R_{\text{ц}} \int_0^{\tau} U\,\mathrm{d}\,\tau \simeq U_{\text{ср}}\tau/R_{\text{ц}}.$$

Погрешность расчета в этом случае зависит от соотношения сопротивления внешней цепи и внутреннего сопротивления ХИТ. Расчет тем точнее, чем больше $R_{\text{ц}}$ по сравнению с $R_{\text{вн}}$.

Существует понятие *номинальной емкости* $C_{\text{ном}}$, отнесенной к строго регламентированным условиям. Параметрами этих условий являются ток разряда или сопротивление внешней цепи, конечное напряжение и температура окружающей среды. Номинальная емкость гарантируется заводом-изготовителем и нередко входит в условное обозначение источника тока. Фактическая емкость должна быть несколько выше номинальной. Этот запас, компенсирующий технологический разброс емкости образцов в партии, определяется эмпирическим путем.

Емкость ХИТ зависит от внутренних и внешних факторов. К внутренним факторам относят массу активных веществ, физико-химические свойства активной массы, конструктивные особенности источника тока. Внешними факторами являются параметры разрядного тока (непрерывный или прерывистый разряд, значение тока и его стабильность), температура, продолжительность хранения до разряда, вибрация, ускорение и др.— все то, что зависит от условий эксплуатации источника тока.

Прямая зависимость емкости от массы активных веществ представляется очевидной. Согласно закону Фарадея для обеспечения разрядной емкости C теоретически масса активного вещества электрода $m_{\text{э}}$ должна составить

$$m_{\text{э}} = qI\tau = qc,$$

где q — электрохимический эквивалент активного вещества.

По ряду причин активное вещество при разряде ис-

пользуется не полностью. Поэтому фактическая емкость электрода равна

$$C = \frac{m}{q} K_{\text{исп}},$$

где m — масса активного вещества; $K_{\text{исп}}$ — коэффициент использования активного вещества, причем $K_{\text{исп}} < 1$.

Не всегда емкость электрода одного знака можно отождествлять с емкостью источника тока. Во-первых, емкость положительных и отрицательных электродов в исходном состоянии, как правило, неодинакова. Во-вторых, закономерности изменения емкости под влиянием условий разряда для каждого из электродов сугубо индивидуальны. Например, можно считать типичным падение емкости отрицательного электрода в условиях пониженной температуры или повышенного разрядного тока, а падение емкости положительного электрода — в условиях длительной эксплуатации ХИТ. Поэтому ограничителем емкости ХИТ является электрод с меньшей емкостью в данных конкретных условиях разряда.

Большое влияние на величину $K_{\text{исп}}$ оказывает структура пористого электрода. Каждый тип электрода характеризуется определенным соотношением параметров структуры (см. 1.3), таких, как пористость, факторы извилистости и шероховатости, удельная поверхность. Их оптимальность определяется условиями эксплуатации ХИТ.

Существенную роль играет конструкция электрода. Так, токоведущий каркас открытого типа создает лучшие предпосылки для высокого значения $K_{\text{исп}}$, особенно при повышенной токовой нагрузке. Емкость зависит также от материала и свойств сепаратора: тенденцию к снижению емкости проявляют сепараторы, обладающие повышенным эффективным электрическим сопротивлением.

Среди внешних факторов первостепенное значение имеет скорость разряда. В зависимости от разрядного тока величина $K_{\text{исп}}$, а с ней и разрядная емкость меняется в широких пределах. В качестве типичного примера на рис. 3.3 показаны разрядные кривые щелочного никель-кадмиевого аккумулятора для сильно различающихся токов разряда, построенные в координатах U—C. С ростом величины I не только ощутимо снижается разрядное напряжение, но и заметно падает емкость. Влияние объясняется различными причинами, которые

носят общий характер. Во-первых, рост тока, как правило, усиливает эффект пассивации электродной поверхности. Во-вторых, с ростом тока повышается концентрационная поляризация, что особенно характерно для пористых электродов. В-третьих, растут омические потери напряжения, что, как следует из уравнения (3.1), приводит к преждевременному достижению величины $U_к$. Наконец, с ростом тока возрастает неравномерность поляризации пористого электрода, а также снижается его эффективность за счет смещения электрохимических реакций в зону фронтальной поверхности (см. 1.3), что заметно снижает величину $K_{исп}$.

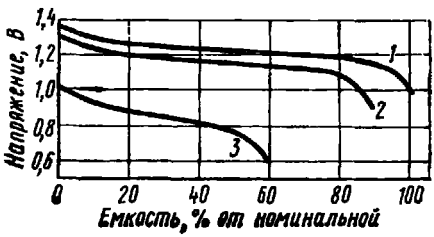


Рис. 3.3. Разрядные характеристики щелочного никель-кадмиевого аккумулятора:
токи разряда I_1 (1), I_2 (2), I_3 (3); $I_3 = 5I_2 = 25I_1$

Поскольку характерная длина пористого электрода l по мере снижения тока увеличивается, разряд ступенчатым током повышает емкость ХИТ

$$C = I_1\tau_1 + I_2\tau_2 + \ldots + I_n\tau_n$$

при условии, что $I_1 > I_2 > \ldots I_n$. Увеличение емкости происходит за счет вовлечения в токообразующий процесс активного вещества, находящегося в более тонкопористой части активной массы.

Аналогичный эффект повышения емкости наблюдается при прерывистом режиме разряда по сравнению с непрерывным разрядом тем же током. В периоды пауз происходит диффузионное выравнивание концентрации электролита, а в некоторых случаях — и концентрации активного вещества. Это также повышает $K_{исп}$.

Предпринимались неоднократные попытки установить количественную связь между током разряда и фактической разрядной емкостью. Удачной следует признать эмпирическую формулу Пейкерта, предложенную для свинцовых аккумуляторов и, в первом приближении, приемлемую для ХИТ других систем:

$$I^z\tau = K, \text{ откуда } I^{z-1}C = K, \qquad (3.3)$$

где z и K — константы, зависящие от системы ХИТ,

конструктивных и технологических особенностей источника тока.

Константы z и K определяют эмпирически для ограниченного интервала тока I_1—I_n. Зная емкость C_1 при разряде током I_1, можно расчетно найти емкость C_x при токе I_x при условии, что $I_1<I_x<I_n$:

$$C_x = C_1 (I_1/I_x)^{z-1}.$$

Существуют различные способы оценки скорости разряда ХИТ. Критерием скорости электрохимической реакции, как известно, служит плотность тока. При разряде конкретного источника тока площадь электродной поверхности обычно остается неизвестной, и поэтому о скорости токообразующего процесса судят по величине тока.

Существует другой способ, по которому скорость разряда оценивается временем отдачи номинальной емкости. Например, 20-часовой режим разряда означает, что ток разряда численно равен 1/20 номинальной емкости ХИТ, или $I_{20}=0{,}05\ C_{ном}A$. Число, обратное продолжительности разряда, предложено называть *нормированным током разряда* j. В нашем примере нормированный ток разряда равен 0,05 $ч^{-1}$. Для 5-часового режима разряда $I_5=0{,}2C_{ном}A$; $j=0{,}2\ ч^{-1}$, для 30-минутного режима разряда $I_{0,5}=2I_1=2C_{ном}A$, $j=2\ ч^{-1}$ и т. д. Термин «нормированный ток» нельзя признать удачным, но сам способ оценки скорости разряда величиной $I_т$ или j универсален, так как позволяет унифицировать режимы разряда независимо от размера и типа источника тока.

Принято различать следующие режимы разряда: *длительный* при $I<0{,}1C_{ном}$, *средний* при $0{,}1C_{ном}\leqslant I<1C_{ном}$ и *короткий* при $I\geqslant 1C_{ном}$. Иногда выделяют *сверхкороткий,* или *форсированный* разряд при $I\geqslant 3C_{ном}$.

Другим внешним фактором, ощутимо влияющим на емкость ХИТ, является температура электролита. Рост температуры по сравнению со стандартной (25°С), как правило, несколько увеличивает емкость за счет возрастания скорости диффузии ионов и повышения растворимости продуктов разряда, обладающих пассивирующим эффектом. Соответственно при снижении температуры емкость уменьшается.

При пониженной температуре основное влияние на падение разрядной емкости оказывает замедление диф-

фузии в объеме пористого электрода, а также снижение растворимости промежуточных продуктов электродной реакции, протекающей по жидкофазному механизму. Поэтому по мере снижения температуры допустимые токи разряда уменьшаются. Одновременно возрастает внутреннее омическое сопротивление ХИТ и резко падает разрядное напряжение, что тоже снижает разрядную емкость. При температуре —20°С многие из распространенных источников тока теряют емкость на 50—80%.

В области температуры приблизительно от +10 до +50°С для расчета разрядной емкости при температуре t можно использовать линейную зависимость:

$$C_t = C_{25°}\,[1 + \alpha(t - 25)],$$

где α — температуриый коэффициент, определяемый эмпирически.

Емкость $C_з$, сообщенная вторичному источнику тока при заряде, всегда выше разрядной емкости C. Различие связано с протеканием при заряде побочных электродных реакций (например, электролиза воды), на которые тратится часть количества электричества. Эффективность зарядно-разрядного цикла оценивается коэффициентом отдачи по емкости K_C (%):

$$K_c = 100\ C/C_з.$$

Энергия и мощность. С точки зрения эксплуатации ХИТ емкость представляется важной, но недостаточной электрической характеристикой, поскольку основная задача разряда источника тока заключается в генерировании электроэнергии. *Энергией ХИТ* называют энергию, которая отдается во внешнюю цепь при разряде до заданного конечного напряжения. *Номинальную энергию* источника тока $W_{ном}$ рассчитывают по формуле

$$W_{ном} = C_{ном}U_{ср}.$$

Расчет энергии в условиях, отличающихся от номинальных, определяется режимом разряда. В общем случае

$$W = \int_0^{\tau} IU\,d\tau.$$

При разряде на постоянное внешнее сопротивление

$$W = 1/R_{\text{н}} \int_0^{\tau} U^2 \mathrm{d}\tau.$$

При расчете энергии наряду с системной единицей (кДж) часто используют традиционную внесистемную единицу Вт·ч (ГОСТ 4.362—85). Напомним, что 1 Вт·ч=3,6 кДж.

Для сравнительной оценки энергоемкости ХИТ различных электрохимических систем, типов конструкции и размеров, которые различаются не только разрядными напряжением и емкостью, но и массой, служит величина *удельной энергии*. Наиболее практически важной является массовая удельная энергия как энергия при разряде, отнесенная к единице массы ХИТ (Вт·ч/кг):

$$W_{\text{уд}} = W/m_{\text{ХИТ}}. \qquad (3.5)$$

В тех случаях, когда определяющим фактором является не масса, а объем источника тока (например, источник тока для электронных часов или портативной микроЭВМ), решающую роль играет объемная удельная энергия (Вт·ч/дм^3):

$$W_{\text{уд}} = W/V_{\text{ХИТ}},$$

где $V_{\text{ХИТ}}$ — габаритный объем источника тока, дм^3.

Предпосылки для высокой удельной энергии ХИТ создает высокая теоретическая удельная энергия электрохимической системы $W^{\tau}_{\text{уд}}$, отнесенная к массе только активных веществ (и электролита, если он стехиометрически участвует в электродных реакциях). При этом исходят из идеальных условий: $U=E^0$, $K_{\text{исп}}=1$. В результате на основе закона Фарадея с учетом (3.5) имеем:

$$W^{\tau}_{\text{уд}} = \frac{w^{\tau}}{m_+ + m_- + m_{\text{эл-т}}} = \frac{E^0 I\tau}{q_+ I\tau + q_- I\tau + q_{\text{эл-т}} I\tau} = \frac{E^0}{q_+ + q_- + q_{\text{эл-т}}},$$

где m_+, m_- и $m_{\text{эл-т}}$ — эквивалентные массы активного вещества электродов и электролита согласно стехиометрическому уравнению разряда; q_+, q_- и $q_{\text{эл-т}}$ — электрохимические эквиваленты активных веществ и электролита.

Таким образом, высокой удельной энергии ХИТ

способствуют высокое значение напряжения электрохимической системы и низкие электрохимические эквиваленты веществ, участвующих в токообразующих реакциях.

Масса реального источника тока состоит из массы собственно электродов, электролита и сепаратора, а также массы разнообразных элементов конструкции от корпуса до токопроводящих перемычек; в массу батареи могут входить вспомогательные системы термостатирования, контроля заряда и др. Поэтому на повышение удельной энергии влияет не только уменьшение поляризации электродов и увеличение коэффициентов использования активных веществ, но и снижение материалоемкости конструкции, а также применение конструкционных материалов с низкой плотностью. При этом остается актуальной задача замены металлов неметаллами.

Наряду с коэффициентом K_C (3.4) применяют коэффициент отдачи по энергии K_W (%):

$$K_W = (W/W_з)\,100 = (CU_{ср}/C_з U_{з,ср})\,100 = K_C U_{ср}/U_{з,ср}$$

где W и $W_з$ — энергия, соответственно отданная при разряде и сообщенная при заряде. Очевидно, $K_W < K_C$, поскольку $U_{ср}/U_{з,ср} < 1$.

В ряде случаев представляет интерес *мощность* ХИТ, т. е. количество энергии, отдаваемой в единицу времени:

$$N = W/\tau = IU.$$

При разряде током I=const мощность ХИТ непрерывно падает по мере снижения разрядного напряжения U. Для каждого источника тока существует максимально допустимая разрядная мощность $N_{доп}$, выше которой разряд теряет практический смысл из-за чрезмерного снижения разрядного напряжения или из-за опасного перегрева за счет выделения джоулевой теплоты. Величина $N_{доп}$ зависит от режима разряда: при непрерывном разряде она заметно ниже, чем при импульсном, кратковременная нагрузка которого чередуется с паузами различной продолжительности.

3.2. Эксплуатационные характеристики

Срок службы и технический ресурс. В процессе эксплуатации электрические характеристики ХИТ ухудшаются: падает среднее напряжение, уменьшается емкость,

снижаются удельные характеристики и коэффициенты отдачи. Работоспособность источника тока, снижающаяся в период эксплуатации под влиянием необратимых процессов, оценивается сроком службы. В общем случае *сроком службы изделия* называют календарную продолжительность от начала эксплуатации до перехода в предельное состояние, т. е. в состояние непригодности к дальнейшему использованию. Сроку службы предшествует *срок сохраняемости,* т. е. период хранения до ввода в эксплуатацию.

Влияние фактора времени на характеристики ХИТ в период хранения существенно зависит от того, имеется ли прямой контакт электролита с электродами или нет. В первом случае характеристики ухудшаются значительно быстрее, чем во втором. Таким образом, последствия хранения источника тока в рабочем состоянии (залитым электролитом) могут оказаться соизмеримыми с последствиями эксплуатации. Поэтому срок службы источника тока целесообразно определять суммарной продолжительностью хранения в рабочем состоянии и эксплуатации.

Срок службы ХИТ выражается интервалом времени, в течение которого источник тока сохраняет характеристики, установленные нормативно-технической документацией (стандартом или техническимн условиями). Это определение применимо как к аккумуляторам, так и к первичным элементам. Однако способы оценки, а также причиины, ограничивающие срок службы первичных и вторичных источников тока, различны.

Срок службы аккумуляторов. Контрольным показателем исчерпания срока службы аккумулятора или аккумуляторной батареи обычно является емкость при разряде током номинального режима. Если, например, стандартом установлено, что емкость в пределах срока службы должна быть не менее $0{,}8\,C_{ном}$, то при $C_т < 0{,}8\,C_{ном}$ источник тока считается непригодным к эксплуатации.

Первая и основная причина, сокращающая срок службы аккумулятора,— протекание необратимых процессов, приводящих к искажению оптимальной структуры активных масс, к пассивации электродной поверхности, к изменению фазового состава электродов в заряженном и разряженном состояниях. Все эти процессы наблюдаются главным образом при циклировании, все они так или иначе сокращают рабочую поверхность

электродов и снижают коэффициенты использования активных веществ. В результате непосредственной причиной исчерпания срока службы становится невозможность зарядить аккумулятор до требуемой емкости. При этом сообщаемая зарядная емкость затрачивается преимущественно на побочные электродные процессы, чаще всего — выделение водорода и кислорода.

Вторая причина, ограничивающая срок службы аккумулятора,— коррозионное и эрозионное разрушения электродов и других элементов конструкции под действием электролита, а также механических и тепловых нагрузок.

Третья причина — нарушение правил эксплуатации аккумуляторов. В отличие от первых двух эту причину следует считать субъективной, так как она связана с уровнем квалификации обслуживающего персонала.

В нормативно-технической документации на аккумулятор или аккумуляторную батарею указан не только гарантированный срок службы (эксплуатации), исчисляемый годами, но и срок хранения не залитого электролитом источника тока. Срок хранения заметно больше срока службы, он лимитируется чаще всего твердофазными процессами необратимой рекристаллизации и агломерации активных масс, а также старения неметаллических материалов. Могут играть заметную роль и процессы коррозионного разрушения металлических деталей.

Технический ресурс аккумуляторов в циклах. Работоспособность аккумуляторов в период эксплуатации оценивают также величиной технического ресурса в циклах, т. е. числом зарядно-разрядных циклов, которое должен выдерживать аккумулятор (батарея) при эксплуатации или испытаниях, пока емкость не снизится до определенной доли от номинальной величины. Минимально допустимая емкость, ограничивающая технический ресурс конкретного источника тока, совпадает с емкостью, которая определяет его срок службы.

Для стабильного зарядно-разрядного режима ресурс в циклах может быть определен в реальных условиях эксплуатации. Однако более воспроизводимые результаты получаются в условиях стендовых испытаний, при которых режим заряда и разряда поддается строгому контролю.

Диапазон технического ресурса чрезвычайно широк — от пяти до десятков тысяч циклов в зависимости от си-

стемы и конструкции аккумулятора, а также режима циклирования. Большую роль играет глубина разряда: при неполном разряде ресурс в циклах заметно увеличивается. Причины сокращения ресурса аккумулятора в циклах те же, что и лимитирующие срок его службы.

Срок службы первичных элементов. Этот срок складывается из срока хранения до начала эксплуатации и срока эксплуатации. Однако в отличие от аккумуляторов первичные элементы эксплуатируются значительно менее интенсивно, подвергаясь лишь однократному разряду. Разряд может быть непрерывным или прерывистым, чередуясь с паузами. Поэтому если срок службы аккумуляторов лимитируется процессами, протекающими прежде всего при циклировании, то для первичных элементов и батарей большое значение имеют процессы, влияющие на потерю емкости в период хранения до начала разряда.

Срок хранения до начала эксплуатации гарантирован нормативно-технической документацией и нередко указан на товарной этикетке. Срок же эксплуатации можно гарантировать лишь в тех случаях, когда режим разряда строго регламентирован (например, для батареи электрокардиостимулятора). У подавляющего большинства первичных источников тока параметры разряда (ток, продолжительность, длительность пауз, температура) изменяются в широких пределах и весьма произвольно, достаточно назвать элементы для питания портативных радиоприемников или магнитофонов. Многие из них являются многоцелевыми по назначению и рассчитаны на разнообразные режимы разряда. В этих условиях срок эксплуатации может изменяться в очень широком интервале — от десятков минут до нескольких лет.

Для проверки гарантированного срока хранения, как и других характеристик, от крупной промышленной партии элементов или батарей отбирают определенное число образцов и их подвергают необходимым контрольным испытаниям. Срок службы первичных ХИТ, таким образом, определяется в значительной степени потерей емкости за счет процессов, протекающих самопроизвольно до начала разряда или в периоды длительных пауз. Характеристика, непосредственно связанная с этими побочными процессами, называется сохранностью заряда.

Сохранность заряда и саморазряд. Сохранность заряда ХИТ — это свойство источника тока сохранять ем-

кость во время хранения при разомкнутой внешней цепи. Если для первичных элементов сохранность заряда непосредственно влияет на срок службы, то для аккумуляторов подобной взаимосвязи нет: потерю емкости при хранении заряженного аккумулятора легко компенсировать при заряде (или подзаряде). Возможно также хранение аккумулятора в условиях непрерывного подзаряда.

Мерой потери емкости за время хранения τ служит величина саморазряда источника тока S_τ (%):

$$S_\tau = 100\,(C_0 - C_\tau)/C_0, \qquad (3.6)$$

где C_0 — емкость свежезаряженного аккумулятора на предыдущем цикле или усредненная емкость элемента; C_τ — емкость по истечению времени τ при разряде в том же режиме. При расчете саморазряда первичных элементов величину C_τ сравнивают с усредненной разрядной емкостью группы источников тока той же производственной партии.

Зависимость C_τ—τ, как правило, нелинейна, саморазряд обычно протекает наиболее интенсивно в начальный период хранения, а затем постепенно замедляется благодаря пассивации поверхности электродов продуктами реакций. Эта закономерность характерна для ХИТ большинства систем. Исключение составляют резервные источники тока, которые за короткое время саморазряжаются до нуля.

Причины, вызывающие саморазряд ХИТ, весьма разнообразны. Они связаны как с электрохимическими свойствами, так и с конструктивными особенностями источника тока, а также условиями окружающей среды.

Главную роль играет взаимодействие активных веществ с компонентами электролита, а иногда — и электрода. Чаще всего саморазряд протекает с участием молекул воды, ионов H^+ и OH^-. При этом электрохимически образуются водород и (или) кислород. Подобный механизм саморазряда термодинамически возможен, если равновесный потенциал электрода находится вне зоны между обратимыми потенциалами кислородного и водородного электродов шириной 1,23 В (25°С).

На рис. 3.4 показано взаимное соотношение потенциалов самых распространенных электродов (см. табл. 2.1) с потенциалами водородного и кислородного электродов при соответствующем pH. Судя по рисунку,

среди представленных электрохимических систем нет ни одной, у которой оба электрода имели бы равновесные потенциалы внутри зоны термодинамической устойчивости воды. Следовательно, любой из источников тока (рис. 3.4) теоретически подвержен саморазряду, реальная скорость которого зависит от сочетания факторов, влияющих на кинетику электрохимических реакций. Например, сохранность заряда элементов (см. схему 2.1) может исчисляться для одних систем часами, для других — годами.

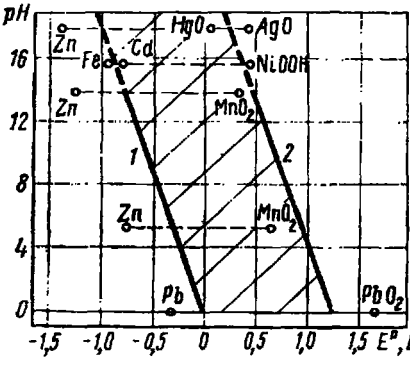


Рис. 3.4. Соотношение равновесных потенциалов электродов некоторых электрохимических систем и потенциалов водородного (*1*) и кислородного (*2*) электродов в зависимости от pH раствора:
средняя зона — область термодинамической устойчивости воды

Типичная схема саморазряда отрицательного металлического электрода Me в щелочном электролите суммируется из двух взаимно сопряженных электрохимических реакций:

$$Me + z OH^- \rightarrow Me(OH)_z + ze^- \text{ (анодная реакция саморазряда)}$$

$$zH_2O + ze^- \rightarrow z/2\ H_2 + zOH^- \text{ (катодная реакция выделения водорода)}$$

$$Me + zH_2O \rightarrow Me(OH)_z + z/2\ H_2 \text{ (суммарная реакция)} \quad (3.7)$$

В кислотном электролите саморазряд отрицательного электрода сводится к ионизации металла $Me \rightarrow Me^{z+} + ze^-$, а сопряженной является реакция восстановления иона гидроксония до водорода:

$$H_3O^+ + e^- \rightarrow {}^1/_2H_2 + H_2O$$

Скорость саморазряда будет зависеть не только от разности равновесных потенциалов сопряженных реакций, но и от величины перенапряжения для каждой из реакций. Поляризация при окислении электрохимически активных металлов обычно невелика, и лимитирующей в большинстве случаев является катодная реакция вы-

деления водорода. Поэтому причины, снижающие водородное перенапряжение на электроде, увеличивают саморазряд, а повышение водородного перенапряжения приводит к снижению саморазряда и росту сохранности заряда источника тока.

Саморазряд положительного электрода — чаще гидроксида или оксида металла — в щелочном электролите описывается следующими типичными сопряженными реакциями:

$$2\,Me(OH)_n + 2e^- \rightarrow 2Me(OH)_{n-1} + 2OH^- \quad \text{(катодиая реакции саморазрида)}$$

$$2OH^- \rightarrow {}^1/_2O_2 + H_2O + 2e^- \quad \text{(анодиаи реакция выделения кислорода)}$$

$$2Me(OH)n \rightarrow 2Me(OH)_{n-1} + {}^1/_2O_2 + H_2O \quad \text{(суммарная реакция)} \quad (3.8)$$

В случае оксида металла MeO_n саморазряд может протекать до Me_{n-x} $(x<n)$ в щелочном электролите и до Me^{y+} $(y<2n)$ в кислотном электролите, для которого сопряженная реакция сводится к окислению воды до кислорода:

$$H_2O \rightarrow {}^1/_2O_2 + 2H^+ + 2e^-$$

Встречаются и другие схемы саморазряда по электрохимическому механизму. Так, активное вещество отрицательного электрода может взаимодействовать с окислителями, присутствующими в электролите (ионы Fe^{3+}, Co^{3+}, MnO_4^-), активное вещество положительного электрода — с восстановителями, входящими в состав активной массы (сажа, графит). Возможно взаимодействие активных веществ между собой в результате растворения одного из реагентов в электролите, как это имеет место в ртутно-цинковом элементе или серебряно-цинковом аккумуляторе.

Определенное влияние на саморазряд оказывают побочные химические реакции. Характерными являются реакции окисления металлического электрода растворенным в электролите кислородом с образованием фазовых оксидов, как это наблюдается в случае с цинком, или пассивирующих слоев адсорбционного характера, что свойственно системе железо — кислород в щелочном электролите. Снижение емкости разноименных электродов протекает с различной скоростью, поскольку реакции саморазряда на положительном и отрицательном электродах идут независимо одна от другой. Чаще всего

сохранность заряда источника тока зависит от саморазряда отрицательного электрода.

Саморазряд может быть связан с особенностями конструкции ХИТ. Так, если аккумуляторы или элементы входят в состав батареи и соединены последовательно, не исключена потеря емкостн одновременно электродами обоих знаков за счет утечки тока. Замкнутая электрическая цепь реализуется при появлении на крышке между выводами токопроводящих мостиков, образованных пленкой электролита или атмосферной влаги. Ток в цепи при прочих равных условиях тем больше, чем выше напряжение между разноименными выводами. Хотя омическое сопротивление пленочных мостиков, как правило, достаточно велико, тем не менее потери емкости могут оказаться ощутимыми из-за длительности и непрерывиости процесса.

Надежиость ХИТ. Это есть свойство сохранять во времени в установленных пределах значения всех параметров, характеризующих работоспособное состояние источника тока. Параметры охватывают режимы и характеристики разряда, а также условия эксплуатации, хранения и транспортирования.

Важность надежности как эксплуатационного свойства трудно переоценить. Потеря работоспособности источника тока или просто ухудшение его характеристик до уровня ниже допустимого, как правило, приводит в нерабочее состояние потребитель электроэнергии. Иногда неожиданный выход из строя источника тока может вызвать катастрофические последствия. Известно, например, что отказ бортового источника питания космического корабля «Аполлон-13» едва не стоил жизни трем американским астронавтам.

Надежность является сложным свойством, которое в зависимости от назначения и условий применения ХИТ состоит из сочетания безотказности, долговечности и сохраняемости. *Безотказностью* называют свойство ХИТ сохранять работоспособное состояние в течение определенного времени или наработки в циклах. *Долговечность* — свойство ХИТ сохранять работоспособность до наступления предельного состояния по емкости или продолжительности разряда. *Сохраняемость* упоминалась в связи со сроком службы и с позиций надежности означает свойство сохранять показатели безотказности и долговечности в течение и после хранения и транспортирования.

Каждый источник тока может быть охарактеризован количественными показателями надежности — такими, как вероятность безотказной работы, средний ресурс и др. (ГОСТ 27.003—83). Значения показателей надежности существенно зависят от условий и режимов разряда. Поскольку отказ как нарушение работоспособности является случайным событием, а момент наступления отказа — случайной величиной, в теории надежности для математического выражения показателей надежности используют аппарат теории вероятностей, а для выражения точечных и интервальных оценок надежности — приемы математической статистики.

Причины отказа при работе ХИТ могут быть связаны с их конструкцией, с технологией изготовления и условиями эксплуатации. В начальный период эксплуатации проявляются главным образом отказы, вызванные производственными причинами: применением низкокачественных материалов или нарушением параметров технологического процесса. В скрытой форме могут проявляться и причины, связанные с конструкцией ХИТ (например, узел герметизации сконструирован неудачно, что затрудняет сборку аккумулятора и в отдельных случаях приводит к течи электролита). Для основного периода эксплуатации характерны редкие отказы, вызванные случайными причинами. В заключительный период эксплуатации наступают отказы, связанные с деградацией активных масс, сепараторов, герметизирующих прокладок и других материалов и деталей. Деградация как результат процессов рекристаллизации, коррозии, эрозии и других необратимых явлений усиливается под влиянием условий разряда или циклирования, особенно экстремальных, таких, как повышенная температура или увеличение механических нагрузок.

Различают внезапные и постепенные отказы. *Внезапный отказ* означает потерю работоспособности из-за неожиданно проявившегося дефекта детали или сборочной единицы по причине явных или скрытых технологических дефектов, не обнаруженных своевременно в производственных условиях (например, короткое замыкание через трещину в сепараторе). *Постепенные отказы* могут быть связаны с недочетами при разработке и конструировании источника тока или вызваны отклонениями параметров технологического процесса или качества исходного сырья. Они проявляются в постепенном *преждевременном* уходе тех или иных электрических

параметров за допустимые пределы (например, от цикла к циклу сокращается продолжительность разряда или снижается разрядное напряжение). Если внезапные отказы редки, то вероятность постепенных отказов значительно выше, особенно в заключительный период эксплуатации. Вероятность отказов повышается по мере усложнения конструкции источника тока.

Улучшению показателей надежности мешает целый ряд специфических особенностей, присущих ХИТ: сильная и нередко труднопредсказуемая зависимость электрохимических свойств активных масс от микропримесей и структурных параметров, которые иногда выходят из-под контроля изготовителей исходного сырья (это касается прежде всего тонкодисперсных оксидов и чистых металлов); большое число технологических стадий при изготовлении электродов и ХИТ в целом; относительно высокая удельная доля ручного труда, что расширяет зону разброса параметров отдельных технологических операций; термодинамическая нестабильность электрохимических систем, которая проявляется при наличии прямого контакта между твердо- и жидкофазными (а иногда и газофазными) компонентами.

Все эти особенности приводят к большему или меньшему разбросу параметров однотипных образцов. Изготовление элементов даже на автоматизированной линии не позволяет избежать подобного недостатка, хотя зона разброса параметров в этом случае сужается. Поэтому повышение надежности ХИТ связано прежде всего с усовершенствованием технологии изготовления и повышением качества и стабильности свойств исходного сырья и материалов; с созданием более совершенного технологического оборудования для производства ХИТ; со строгим соблюдением технологической дисциплины на всех стадиях производства.

Общепринятым методом повышения безотказности ХИТ является *функциональное резервирование,* которое позволяет повысить надежность по постепенным отказам. Функциональное резервирование заключается в некотором превышении параметров по сравнению с гарантированным уровнем за счет, например, определенного запаса активной массы или дополнительного развития электродной поверхности. Оно обеспечивается на стадии разработки источника тока. В результате фактическая емкость элемента при разряде в номинальном режиме может превышать номинальную емкость на 10—20% и

более, а срок сохраняемости может иметь 20—30%-ный запас по сравнению с гарантированным.

Технико-экономические характеристики. В развитии ХИТ существенную роль играют экономические факторы. Среди технико-экономических характеристик доминирующими являются себестоимость источников тока на стадии их производства и стоимость электроэнергии, которую они вырабатывают при эксплуатации.

Себестоимость ХИТ в общем случае определяется стоимостью сырья и основных материалов, тогда как другие затраты (вспомогательные материалы, топливо, энергия, зарплата и прочее) имеют, как правило, второстепенное значение. Это положение объясняется в значительной степени тем, что при изготовлении источников тока широко применяют цветные металлы высокой степени чистоты как в элементарном виде, так и в виде соединений (солей, оксидов). Например, аккумуляторная промышленность потребляет до 55% добываемого в мире свинца, свыше 25% кадмия.

Стоимость цветных металлов, достаточно высокая в наши дни, в будущем будет неизбежно возрастать из-за прогрессирующего истощения мировых запасов полиметаллических руд и постепенного удорожания добычи и переработки металлургического сырья. Поэтому важны мероприятия, направленные на экономное расходование цветных металлов в ХИТ, работы по повышению удельных характеристик источников тока за счет увеличения коэффициента использования активных масс. Актуальными являются поиски замены дефицитных и дорогостоящих металлов (например, серебра) металлами, более доступными и дешевыми. Важна регенерация цветных металлов, извлеченных из ХИТ, исчерпавших срок службы.

В некоторых странах в производство возвращается почти 100% серебра и до 90% свинца. Представляется целесообразной разработка экологически чистых методов регенерации кадмия, никеля и цинка.

Стоимость электроэнергии, вырабатываемой первичными источниками тока, на несколько порядков выше стоимости электроэнергии, получаемой на современных ГЭС или ТЭС. Так, батарея «Планета» для карманного фонаря при номинальной емкости 2 А·ч и среднем разрядном напряжении 3,8 В дает 7,6 Вт·ч энергии стоимостью около 40 руб за 1 кВт·ч. Однако следует учитывать, что потребляемая соответствующими изделиями

энергия слишком мала, а стоимость самих изделий (электрочасов, транзисторных приемников, микрокалькуляторов и многого другого) неизмеримо выше стоимости ХИТ, предназначенных для них. Кроме того, первичные элементы, как и аккумуляторы, используют в качестве автономных источников питания только в условиях, когда использование дешевой сетевой энергии невозможно или нерационально.

Стоимость энергии, отдаваемой аккумуляторами, значительно ниже благодаря миогократности их использования. Она складывается из стоимости самого аккумулятора или аккумуляторной батареи и эксплуатационных затрат на проведение заряда, контроля и корректировки электролита и другие операции по уходу; сюда же входит стоимость эиергии, затраченной при заряде. При работе с крупными аккумуляторными батареями эксплуатационные затраты могут превысить их исходную стоимость.

Поэтому, учитывая тенденцию роста эксплуатационных расходов, представляется целесообразным везде, где это возможно, заменять негерметичные аккумуляторы герметичными, эксплуатация которых обходится значительно дешевле.

Стоимость энергии аккумуляторов тем ниже, чем выше ресурс в циклах, поскольку в расчет входит суммарная энергия, полученная от аккумулятора за весь период срока службы. Так, стоимость энергии свинцовых аккумуляторов при наработке 800 циклов составляет 12—17 коп. за 1 кВт·ч.

Различие стоимости вырабатываемой ХИТ электроэнергии приводит к тому, что первичные элементы используют преимущественно в изделиях с низким уровнем энергопотребления, исчисляемым единицами ватт-часов, а аккумуляторные батареи — в изделиях и системах, которые требуют десятки и сотни киловатт-часов энергии. В последнее время усиливается конкуренция со стороны щелочных герметичных аккумуляторов в области слаботоковой бытовой техиики, которая традициоино обеспечивалась марганцево-цинковыми и другими первичными элементами. Соотношение тех и других источников тока на рынке сбыта будет в зиачительиой степени определяться именно экономическнми факторами.

3.3. Особенности эксплуатации

Эксплуатация первичных источников тока. Основная масса первичных источников тока не нуждается в обслуживании и в любой момент готова к разряду. Правила обращения с элементами сводятся к соблюдеиию знаков при подключении их к внешней цепи изделия-потребителя. После исчерпаиия емкости элементы удаляют из изделия, заменяя новыми.

При разряде низковольтной батареи, состоящей, иапример, из трех элемеитов, исчерпание емкости одним из иих приведет к закономериому отказу батареи из-за резкого снижеиия разрядного напряжеиия. Если батарея состоит из большого числа последовательыо включеиых элементов, то полный разряд одного из них не повлияет существенно на напряжение батареи в целом. В результате исчерпавший емкость элемент превращается в потребителя тока, а на его электродах начииает протекать процесс электролиза воды или иные электродные реакции. Такое явление, названное *переполюсовкой* (знаки электродов при этом изменяются на противоположные), приводит к разогреву и разрушению элемеита.

Резервные батареи в отличие от других первичиых источников тока перед началом разряда нуждаются в активации. Последовательность операций для приведения резервной батареи в состояние готовности к действию, как и их длительность, зависит от конструктивных особенностей батареи (см. гл. 5).

Эксплуатация вторичных источников тока. Эксплуатационные свойства аккумуляторов во многом зависят от того, являются ли они открытыми, закрытыми или герметичными. Открытый аккумулятор, у которого электролит непосредственно коитактирует с окружающим воздухом, при заряде выделяет в атмосферу брызги кислоты или щелочи, иуждается в частой корректировке электролита, нетранспортабелен. Все это создает иеудобства при его эксплутации. Закрытый аккумулятор имеет несъемную крышку с пробкой, возможность испарения или выделения брызг электролита в этом случае ограничена. Такие аккумуляторы транспортабельны и относительно удобны в эксплуатации. Герметичиый аккумулятор не выделяет токсичных или коррозионно-активных веществ, допускает при разряде любые положения и не нуждается в контроле электролита. Аккумуляторы этого типа при эксплуатации наиболее совершенны. Особенности

эксплуатации аккумуляторов связаны с необходимостью их периодического заряда, что требует специального оборудования и характеризуется различной степенью трудоемкости.

Различают следующие основные способы заряда аккумулятора или аккумуляторной батареи: заряд постоянным током, заряд при постоянном напряжении, комбинированные режимы заряда.

Заряд постоянным (стабилизированным) током сопровождается постепенным повышением напряжения за счет роста поляризационного сопротивления (рис. 3.5, *а*). В результате на определенной стадии заряда на электро-

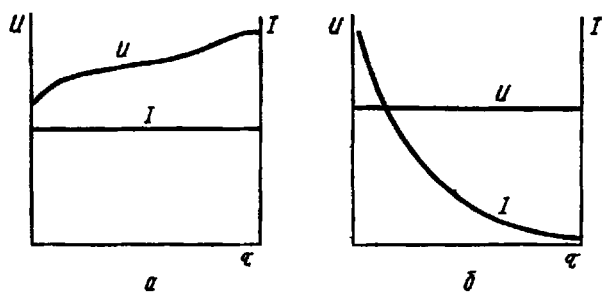


Рис. 3.5. Зарядные характеристики свинцового аккумулятора при заряде стабилизированным током (*а*) и при стабилизированном напряжении (*б*)

дах начинают протекать побочные реакции образования кислорода и водорода, сопровождающиеся повышением температуры электролита. При этом эффективность процесса заряда, переместившегося в глубину пористых электродов, падает, а выход по току основных электродных реакций снижается, приближаясь к нулю. Такие преимущества способа, как простота технического обеспечения и легкость контроля зарядной емкости, не всегда компенсируют его недостатки (невысокий коэффициент использования электроэнергии, опасность перегрева электролита, пониженная разрядная емкость). Эти недостатки можно снизить уменьшением зарядного тока, что, однако, увеличить продолжительность заряда.

Заряд при постоянном напряжении позволяет на начальном этапе резко интенсифицировать процесс, поскольку зарядный ток сначала весьма велик (рис. 3.5, *б*). Стремятся выбрать такое напряжение, при котором

можно было бы исключить протекание побочных реакций и тем самым избежать газовыделение. При этом достигается значительный рост отдачи по емкости. К концу заряда, когда ток многократно снижается, а характерная длина пористого электрода увеличивается, создаются благоприятные условия для протекания реакции заряда в глубине электрода, это приводит к возрастанию коэффициента использования активной массы. Такой способ не лишен и недостатков: продолжительность заряда при U=const заметно выше, чем при I=const; значение оптимального напряжения заряда изменяется под влиянием температуры и наработки в циклах, что снижает эффективность метода; возникают технические трудности при создании мощных потенциостатов, которые должны иметь защиту от пика начального тока.

Предложен ряд комбинированных режимов ускоренного заряда: ступенчатые, импульсные и др. Их назначение — интенсифицировать циклирование аккумуляторных батарей для повышения эффективности использования источников тока в составе электровозов, электрокаров, электромобилей и других машин.

Простейший среди названных режимов — *ступенчатый заряд.* Он позволяет отчасти объединить преимущества двух первых способов, обеспечивая достаточную полноту зарядного процесса за относительно небольшой отрезок времени при высокой отдаче по емкости. Сначала заряд проводят интенсивно, например, током $I_1=0{,}5C_{ном}$, до достижения напряжения U_1, при котором начинает выделяться газ (рис. 3.6, *а*). Затем ток снижают вдвое и продолжают заряд до напряжения U_2, после чего ведут заряд при токе $I_3=0{,}5I_2$. Способ можно улучшить, закончив заряд при стабилизированном напряжении U_3. При этом за счет увеличения продолжительности процесса малым зарядным током зарядная емкость увеличится еще на 5—7%. Заряд при двойной стабилизации параметров называют *модифицированным.* Ступенчатый режим заряда достаточно прост и легко контролируется, но он не всегда экономически оправдан из-за низкого коэффициента использования электроэнергии в случае применения простейших зарядных устройств.

Высокую скорость заряда в некоторых случаях обеспечивают *импульсные режимы.* В их основе лежит заряд повышенным током с одновременным или чередующимся наложением импульсного тока обратной полярности для снятия диффузионных ограничений электрохимических

реакций. Форма тока может быть весьма различна и подбирается эмпирически. Недостатком импульсных режимов является ощутимое тепло- и газовыделение при заряде, что приводит к преждевременному выходу бата-

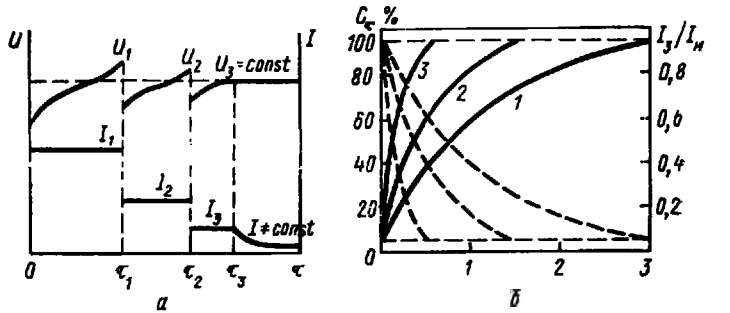


Рис. 3.6. Зарядные характеристики свинцового аккумулятора при комбинированных методах заряда:

а — трехступенчатый заряд стабилизированным током с последующим дозарядом при стабилизированном напряжении; *б* — заряд по экспоненциальному закону, где $a=1$ *(1)*; $a=2$ *(2)*; $a=6,4$ *(3)*; сплошная линия — нарастание зарядной емкости; штриховая линия — снижение зарядного тока

реи из строя. Кроме того, ужесточаются требования к системе контроля окончания заряда.

Другая возможность ускорения заряда заключается в использовании зарядного тока, снижающегося в ходе процесса экспоненциально:

$$I = I_{н}e^{-a\tau}, \qquad (3.9)$$

где $I_{н}$ — ток начала заряда; a — отношение тока $I_{н}$ к емкости $C_{з}$, которую требуется сообщить аккумулятору при заряде.

Наличие в показателе функции (3.9) множителя $a=I_{н}/C_{з}$ существенно повышает скорость изменения I. Увеличение a приводит к более быстрому нарастанию зарядной емкости. На рис. 3.6, *б* дана зависимость изменения зарядного тока $I/I_{н}$ и зарядной емкости C от продолжительности заряда свинцовой батареи τ при различных a. Если при $a=1$ батарея заряжается до 0,95 C за 3 ч, а при $a=2$ за 1,5 ч, то при $a=6,4$ заряд продолжается 0,5 ч. Разогрев батареи при этом меньше, чем при импульсном режиме заряда той же продолжительности.

Энергетическая эффективность, или КПД заряда, зависит не только от режима, но и от типа применяемого

зарядного устройства. При заряде батарей небольшой емкости (условно при зарядном токе до 5 А) нередко используют простые и доступные зарядные устройства, в которых стабилизации тока или напряжения обеспечивается регулирующим резистором (реостатом). Такие устройства могут иметь КПД ниже 50%, а также низкий уровень стабилизации электрических величин. Экономичнее зарядные устройства на полупроводниковых диодах, которые, однако, имеют невысокие удельные массогабаритные показатели из-за массивных силовых трансформаторов и регулирующих дросселей. Наиболее совершенными являются компактные тиристорные зарядные устройства, обладающие наилучшими удельными и электрическими характеристиками. Они обеспечивают надежное регулирование и стабилизацию тока и напряжения с погрешностью, соответственно, не выше ±5% и ±2% при КПД порядка 90—94%.

Широкое распространение получают автоматические зарядные устройства. Контроль окончания заряда осуществляется чаще по напряжению, по количеству электричества или по давлению за счет газовыделения в конце заряда. Перспективным является контроль по температуре. Выбор метода контроля зависит от особенностей электрохимической системы и конструкции аккумулятора, а также от режима заряда. Так, при заряде герметичных аккумуляторов надежнее всего контроль по давлению или температуре; серебряно-цинковые или свинцовые аккумуляторы требуют контроля по напряжению, а никель-железные — по емкости.

Различают три режима эксплуатации аккумуляторных батарей: переключения, буферный и аварийный. В наиболее распространенном режиме *переключения* (циклирования) разряд чередуется с зарядом (рис. 3.7, *а*). Разряд может быть полным (непрерывным или прерывистым), за которым следует полный заряд, и неполным (неглубоким), за которым следует подзаряд. В *буферном режиме* разряд совмещен с зарядом. Это означает, что аккумуляторная батарея включена во внешнюю цепь параллельно с другим источником тока, имеющим близкое напряжение (рис. 3.7, *б*). Чаще всего это электрический генератор или солнечная батарея. При возрастании токовой нагрузки батарея частично разряжается, при снижении нагрузки — подзаряжается, причем сочетание разряда с зарядом носит произвольный характер. Работа в *аварийном режиме* предусматривает разряд бата-

реи лишь при внезапном отключении основного источника энергии. Поэтому батарея включена параллельно с основным источником (обычно электрической цепью переменного тока) через выпрямитель (рис. 3.7, *в*), постоянно подзаряжаясь малым током для компенсации поте-

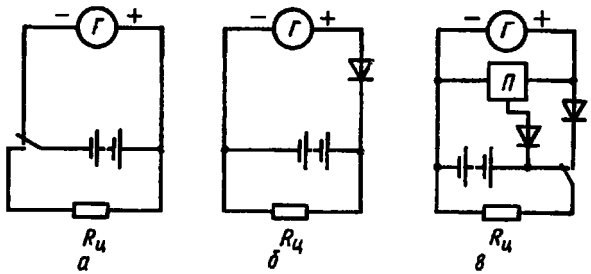


Рис. 3.7. Схемы включения аккумуляторной батареи в зарядно-разрядную цепь при различных режимах эксплуатации:
а — переключения; *б* — буферный; *в* — аварийный

рн емкости из-за саморазряда. Такой подзаряд называют *компенсационным*. В требуемый момент происходит автоматическое переключение на разряд.

Переполюсовка или даже глубокий разряд аккумулятора при циклировании может привести к резкому ухудшению его характеристик вплоть до выхода из строя. Между тем разряд аккумуляторной батареи связан с опасностью переполюсовки отдельных аккумуляторов в большей степени, чем разряд первичной батареи. Дело в том, что вероятность переполюсовки повышается не только с увеличением числа аккумуляторов в батарее, но и по мере ее циклирования. Из-за технологического разброса аккумуляторы, входящие в состав батареи, фактически требуют различную зарядную емкость и обладают неодинаковой разрядной емкостью. При циклировании эти различия усугубляются, что приводит к систематическому недозаряду единичных аккумуляторов с последующим отказом на стадии разряда. В результате срок службы батареи сокращается, а безотказность в работе падает.

Повышение надежности и увеличение ресурса батарей, работающих в режимах переключения или буферном, связано с разработкой и применением компактных автоматических систем управления эксплуатацией ХИТ

(АСУЭ ХИТ). Подобные устройства, снабженные мнкропроцессором, не только обеспечивают заданные параметры заряда н разряда батареи, но и контролируют индивидуальные характеристики каждого аккумулятора, оценивая и корректируя рассогласование их прн цнклнрованнн.

3.4. Области применения

Области применения существенно влияют на основные технические требования, предъявляемые к конкретным химическим источникам тока, и предопределяют особенности условий их эксплуатацин.

Нередко для одних н тех же целей используют в качестве взанмозаменяемых источникн тока различных электрохимических систем, что стнмулирует нх развитне.

По назначению все химические источники тока можно разделить на стартерные, тяговые, транспортные (вспомогательные), стацнонарные, для приборов и бытовой техники, а также ХИТ специальных областей применения.

Стартерные батареи предназначены для запуска двигателя внутреннего сгорания н пнтания систем электрооборудования различных средств передвижения — автомобилей, мотоциклов, тракторов, судов, самолетов. Авиационные стартерные батареи служат не только для автономного запуска авнацнонных двигателей и бортовых электроагрегатов, но и для энергоснабжения самолета в аварийных ситуациях, например при отказе бортовых генераторов тока. Характерные особенности стартерных батарей — импульсный режим разряда, при котором ток кратковременно повышается до 5 $C_{\text{ном}}$, и периодический подзаряд при стабилизированном напряжении от работающего генератора тока. Батареи должны сохранять работоспособность в интервале температуры от —40 до +60°С и выдерживать значительные механические перегрузки. Номинальное напряжение батарей для наземных машин 6 или 12 В, для авнацнонных батарей 24 В.

Монопольное положение среди стартерных источников тока занимают свинцово-кислотные батареи. В ограниченном масштабе используют также серебряно-цинковые н никель-кадмиевые аккумуляторные батареи, обладающие более высокой стоимостью.

Тяговые батареи являются источниками питания электродвигателей специальных видов рельсового и без-

рельсового транспорта — рудничных электровозов, электрокаров, электропогрузчиков, электротягачей. Батареи рассчитаны на глубокий разряд в интервале умеренной токовой нагрузки от 0,05 до 1 $C_{ном}$, их обычно эксплуатируют интенсивно. Заряд осуществляют на специально оборудованных стендах в оптимальных условиях. Батареи должны обладать высокой вибро- и ударопрочностью. Для комплектования тяговых батарей используют никель-железные и свинцовые аккумуляторы, отличающиеся невысокой стоимостью и достаточно большим сроком службы.

Железнодорожные (вагонные), судовые и аналогичные им батареи относятся к *вспомогательным транспортным* источникам тока. Все они служат для энергоснабжения систем освещения, кондиционирования, средств сигнализации и связи, заменяя генераторы тока в периоды их бездействия. В наиболее жестких условиях работают батареи железнодорожных вагонов: температурный диапазон от —50 до +50°С сочетается с высокими механическими нагрузкамн. Режим эксплуатации менее интенсивный, чем для тяговых батарей: разряд током от 0,1 $C_{ном}$ до 0,7 $C_{ном}$ может быть неглубоким и чередуется с паузами, подзаряд осуществляют от генератора тока. Как и тяговые, транспортные батареи собирают из никель-железных или свинцовых аккумуляторов.

Стационарные батареи предназначены для питания систем управления, сигнализации и связи. Кроме того, они служат аварийными источниками тока на промышленных предприятиях, в зданиях общественного назначения и других объектах, которые нуждаются в бесперебойном энергоснабжении даже в случае нарушения работы электросети. Батареи этого типа, как правило, эксплуатируют в наиболее благоприятных температурных условиях, многие из них разряжаются малыми токами, а аварийные батареи находятся в состоянии готовности к разряду. Стационарные батареи могут подзаряжаться периодически или непрерывно в режиме компенсационного заряда. Их характерная особенность — многолетняя безотказность, которая обеспечивается за счет функционального резервирования, заложенного в конструкцию. В качестве стационарных источников тока чаще всего используют свинцовые аккумуляторы с фактическим сроком службы свыше 10 лет.

Источники тока *для переносных приборов и бытовой техники* при всем различии систем, типов и конструктив-

ных вариантов имеют малую или среднюю емкость (от 0,025 до 10 А·ч); рассчитаны на длительные (реже средние) режимы разряда; работают, как правило, в любом положении; требуют минимального ухода или вообще безуходны. Многие элементы и аккумуляторы этой группы многоцелевые и обеспечивают работу радиоэлектронных и светотехнических изделий (транзисторные радиоприемники, портативные магнитофоны, карманные фонари и др.), переносных приборов (тестеры, потенциометры и др.) и приборов времени (электрочасы и электронные таймеры), приборов медицинской техники (слуховые аппараты, портативные электрокардиографы и др.), разнообразных бытовых приборов и устройств (электробритвы, электрофены и др.). Существуют и источники тока узкого применения, например батареи для шахтных светильников.

Широкий ассортимент приборов определяет разнообразие условий эксплуатации ХИТ. Если, например, батарея для переносного (железнодорожного) фонаря эксплуатируется при любой температуре окружающей среды и при совершенно произвольном сочетании разряда и пауз, то батарея электрокардиостимулятора работает в изотермических условиях (36,5±0,5°С), разряжаясь импульсным током строго по заданному режиму. Неодинаковы и требования к надежности: источники тока для медицинских целей должны быть максимально надежны, уровень надежности источников тока для игрушек может быть ниже.

Самыми распространенными источниками тока общего назначения являются марганцево-цинковые элементы, им уступают герметичные никель-кадмиевые, а также безуходные свинцовые аккумуляторы; более узкие масштабы применения характерны для ртутно-цинковых, воздушно-цинковых, серебряно-цинковых, литиевых элементов, серебряно-цинковых аккумуляторов.

Источники тока для *специальных областей применения* обеспечивают космическую и военную технику, а также метеорологические и гидрологические научные программы. Среди объектов, в которых автономными блоками питания служат ХИТ, можно назвать искусственные спутники Земли и космические корабли, метеорологические шары-зонды и глубоководные батискафы, подводные лодки и электроторпеды. В каждом случае к подобным источникам тока предъявляют конкретные технические требования, обусловленные нередко экстремаль-

ными условиями эксплуатации в объекте. Общими требованиями являются высокие удельные характеристики и высокая надежность.

С точки зрения режимов разряда можно выделить две характерные группы ХИТ: способные за короткое время разряда обеспечить высокую электрическую мощность и, наоборот, предназначенные для длительного непрерывного разряда небольшим током. Имеются и промежуточные варианты. Так, аккумуляторные батареи подводных лодок по режимам разряда близки тяговым батареям. На космических объектах широко применяют энергосистемы, состоящие из аккумуляторных батарей и полупроводниковых солнечных батарей. Аккумуляторы обеспечивают энергоснабжение бортовой аппаратуры и во время нахождения на освещенном участке орбиты периодически подзаряжаются от солнечных батарей. Таким образом, аккумуляторная батарея эксплуатируется в условиях буферного режима подзаряда.

Источниками тока специальных областей применения служат как аккумуляторные батареи (свинцовые, никель-кадмиевые, серебряно-цинковые и др.), так и батареи элементов различных систем.

3.5. Использование вычислительной техники*

Вычислительная техника находит разнообразное применение в сфере химических источников тока при прогнозировании электрических характеристики и оптимизации конструкции, при комплектовании батарей и длительном их циклировании, при производстве на уровне опытных образцов и серийных изделий. Внедрение ЭВМ эффективно решает задачи повышения научно-технического уровня ХИТ на стадиях их разработки, изготовления и эксплуатации, задачи управления их качеством и интенсификации технологии их производства.

Моделирование характеристик. Первой попыткой установления функциональной связи между током разряда и емкостью ХИТ является формула Пейкерта (3.3). Примером эмпирического подхода к моделированию разрядных характеристик служит известное уравнение Беляева; решение этого уравнения затруднено наличием шести констант, определяемых опытным путем для каждого типа ХИТ.

---

* Использованы материалы И. Ф. Даниленко.

В. В. Романовым и Ю. М. Хашевым на основе электротехнического аналога ХИТ предложено уравнение разряда общего вида

$$U = E_0 + \frac{\psi_0}{C_{100}}(C_{100} - I\tau) + \varphi_0 \exp\left(-\frac{3I_0}{C_{100}}\right) - U_{r_0}\left\{1 + \beta\left[1 - \exp\left(-\frac{\alpha I_c}{C_{100} - I\tau}\right)\right]\right\}, \quad (3.10)$$

где E_0 — ЭДС разряженного аккумулятора, коэффициенты U_{r_0}, I_C, ψ_0, β, φ_0 связаны с формулой разрядной кривой.

Уравнение (3.10) не учитывает кинетические закономерности электродных процессов, присущие электрохимическим моделям. Этого недостатка не имеет уравнение, предложенное С. М. Хаскиной и И. Ф. Данилейко для никель-кадмиевого аккумулятора:

$$U = E_0 + RI + k(q/(Q - q) + A[\exp(-Bq/Q) - 1], \quad (3.11)$$

где A и B — коэффициенты, связанные с формой начального участка разрядной кривой; R — омическая составляющая полного внутреннего сопротивления ХИТ; k — коэффициент, связанный с динамической частью сопротивления; Q — характеристика электрода, лимитирующего разрядную емкость; q — снятая емкость.

Уравнение (3.11) представляет собой математическую модель разрядной характеристики, полностью ориентированную на применение вычислительной техники. Оценку параметров уравнения проводят с использованием комбинации методов линейного и нелинейного программирования, что снижает сложность задачи оценки неизвестных параметров (их всего два). Применение ЭВМ позволяет производить расчет параметров разрядных характеристик в режиме автоматического снятия кривых с использованием информационно-измерительных систем в научно-производственных условиях. Полученные данные могут быть использованы для прогнозирования рабочих характеристик ХИТ при различных условиях разряда.

Практически важным является математическое описание зарядного процесса с учетом многообразия факторов, влияющих на результат. Так, Н. Ю. Лызловым с сотр. получено дифференциальное уравнение, описывающее связь зарядного тока с текущим значением зарядной емкости электрода. В результате предложен оптималь-

ный режим заряда оксидносвинцового электрода, обеспечивающий максимальную скорость процесса и высокую отдачу по емкости.

Существенное значение имеет математическое прогнозирование тех неэлектрических характеристик, которые являются определяющими при эксплуатации ХИТ. К ним относят температуру и концентрацию электролита, а также давление в герметичном аккумуляторе. Важно также моделирование с помощью ЭВМ теплового баланса аккумуляторов, которое неоднократно производилось применительно к аккумуляторам различных систем.

Среди других успешно решена задача математического моделирования изменения давления при заряде герметичного никель-кадмиевого аккумулятора. Для решения полученной системы уравнений был разработан алгоритм с использованием методов нелинейного программирования и написаны ФОРТРАН-программы, реализующие этот алгоритм. Как было показано, экспериментальные данные хорошо аппроксимируются предложенной моделью.

Разработка конструкции. Большие перспективы использования вычислительной техники открываются в области проектирования химическнх источников тока при применении системы автоматизированного проектирования (САПР) как первичных элементов и аккумуляторов, так и батарей. САПР является эффективным средством повышения качества и сокращения сроков разработки, интенсификации труда разработчиков-исследователей, конструкторов и технологов. С помощью САПР удается решить трудную задачу оптимального синтеза конструкции ХИТ.

Рассмотрим возможности автоматизированного проектирования на примере САПР свинцово-кислотной стартерной батареи.

В составе системы имеется несколько подсистем. Исходной является подсистема, в которой храняется данные о физико-химических параметрах электролита, активных масс, сепараторов и других составляющих аккумулятора, а также данные о физико-механических свойствах, особенностях отдельных элементов, конструкции батареи и другие сведения, необходимые разработчику изделия. Система работает в диалоговом режиме, обеспечивая анализ и сообщение о совместимости исходных данных в ходе реализации технического задания (ТЗ).

После корректировки исходные данные вместе с информационными материалами поступают в подсистему оптимизации характеристик блока электродов. Система генерирует различные варианты оптимизированной конструкции и одновременно отсеивает те из них, в которых нарушены ограничения, установленные в исходных данных ТЗ. Система оперирует математической моделью батареи в стартерном режиме разряда; в качестве уравнений математической модели в САПР введены линеаризированные зависимости характеристик батареи от параметров ее конструкции. В частности, система предусматривает оптимизацию токоведущих деталей, расчет омических потерь в электродах и сепараторе с учетом свойств материалов.

Диалоговый режим работы САПР позволяет разработчику вмешиваться в процесс проектирования для контроля и отбора лучших из предлагаемых варнантов. После завершения вычислений и анализа полученных результатов САПР выдает варианты конструкции электродных блоков с учетом корректирующих ограничений. Разработчик имеет возможность выбрать окончательный вариант.

Подсистема графического документирования позволяет редактировать и уточнять чертежи и документы в режиме диалога с использованием графического дисплея. Окончательно отредактированную графическую информацию с помощью графопостроителя переносят на бумагу (документируют) и в дальнейшем используют в процессе доработки батареи по результатам опытно-конструкторских испытаний, а также на стадии подготовки к производству изделия.

Управление качеством. Проблема повышения качества ХИТ непосредственно связана с реализацией на аккумуляторных и элементных заводах автоматизированных систем управления технологическими процессами (АСУТП). Внедренне в производство АСУТП решает и другие задачи: оптимизируются технологические режимы, увеличивается производительность оборудования, улучшаются условня труда.

АСУТП должна охватывать все стадии производства ХИТ от приготовления активных масс и изготовления комплектующих деталей до сборки батарей и контроля их качества. АСУТП осуществляет координацию работы всего технологического оборудования, решение задач оперативного планирования и диспетчеризации, центра-

лизованную обработку, хранение и выдачу информации. Все эти функции выполняются УВК — управляющим вычислительным комплексом АСУ. Непосредственный контроль и регулирование технологических параметров на производственных участках производится с помощью микроЭВМ. Одной из важнейших подсистем АСУТП аккумуляторного завода является подсистема испытания аккумуляторов после сборки.

Циклирование аккумуляторов на испытательных стендах производят как с технологическими целями, так и для контроля качества готовой продукции. Контроль зарядно-разрядных характеристик в общем случае производят периодическим измерением напряжения на каждом из аккумуляторов, результаты обычно регистрируют с помощью цифропечатающей приставки или вручную. Если на малых стендах такой способ контроля допустим, то при больших масштабах производства объем подобной работы резко возрастает и становится трудновыполнимым с ущербом для качества изделий. Поэтому использование на таких предприятиях автоматизированных систем с применением управляющих вычислительных машин (УВМ) существенно повышает качество и резко интенсифицирует процесс контроля.

В автоматизированной системе испытания аккумуляторов предусмотрено: измерение напряжения и тока, а также подсчет емкости каждого аккумулятора; программное управление режимами испытаний по времени, токовой нагрузке, напряжению, числу циклов; выдача в требуемый момент протоколов испытаний и информации о ходе испытаний; метрологическая проверка испытательного оборудования; реакция на аварийные ситуации при испытании. Система построена таким образом, что УВМ воспринимает информацию об измеряемых параметрах ХИТ с каждого испытательного стенда, а также информацию о состоянии испытательного оборудования. В соответствии с заложенной программой УВМ автоматически управляет испытаниями и выдает текущую или периодическую информацию, по которой оператор контролирует ход испытания.

Более сложная задача, возникающая при производстве батарей, собираемых из отдельных аккумуляторов,— комплектация аккумуляторов в батарею по комбинации определенных признаков. Эта проблема, определяющая качество батарей в процессе их длительной эксплуатации,— одна из главных в производстве ХИТ.

Из-за большой протяженности технологической цепочки и разброса технологических и иных параметров (например, свойств исходных материалов) образцы даже из одной партии ХИТ неодинаковы по своим характеристикам; так, их емкость может различаться на 10—15% и более. Комплектация батарей поэтому состоит из двух стадий: подбора необходимого числа однородных аккумуляторов побатарейно (и несколько запасных в комплекте для возможной замены) и испытания отобранных групп аккумуляторов, собранных в последовательные цепи.

К характеристикам, позволяющим оценивать однородность образцов и соответственно группировать их, отнесены: напряжение по истечению определенного времени разряда; разрядная емкость до достижения определенного напряжения; внутреннее электрическое сопротивление; параметры давления, связанные с газопоглощением, и другие параметры, зависящие от индивидуальных особенностей данного типа аккумулятора, которые позволяют прогнозировать надежность собранной батареи в процессе дальнейшей эксплуатации.

Для выделения однородных групп аккумуляторов предложены математические алгоритмы распознавания образцов, описываемые системой признаков. В этом случае в зависимости от поставленной задачи (комплектация по числу батарей или по заданным допустимым пределам) с помощью ЭВМ производят выбор групп относительно однородных аккумуляторов, в наибольшей степени соответствующих целям комплектации.

Разработан также алгоритм машинной комплектации батарей с применением ЭВМ, в основу которого положены параметры конечного участка усредненной разрядной характеристики. Эти данные получают на основе обработки значений разрядных характеристик всей совокупности аккумуляторов, представленных для проведения комплектации.

Ответственной задачей является и обеспечение средствами вычислительной техники высокого качества батарей непосредственно на стадии циклирования. В конструкции аккумуляторных батарей, к которым предъявляются повышенные технические требования, предусмотрен поэлементный вывод всех аккумуляторов для получения информации об изменениях их характеристик в процессе эксплуатации. Анализ состояния каждого из аккумуляторов с принятием необходимых решений осущест-

вляется с помощью микропроцессорной техники. Разработаны компактные зарядно-разрядные автоматизированные устройства, предназначенные для циклированиия в заданном режиме. Устройства, имеющие в своем составе управляющую микроЭВМ и ЭВМ согласования, обеспечивают наблюдение и управление отдельными аккумуляторами, комплектующими батарею. Предусмотрена возможность прекращения заряда любого из них при заданных предельных значениях напряжеиия, емкости и температуры. Система позволяет контролировать также параметры разряда, изменять их величиину в заданных пределах, а также осуществляет компенсацию некоторых отказов отдельных аккумуляторов с иезначительным ухудшением характеристик батареи.

Следует отметить, что масштабы применения вычислительной техники в области химических источников тока пока что невелики, что указывает на наличие больших резервов в дальнейшем повышении качества ХИТ и интенсификации их производства.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. В чем заключаются причины влияиия пористости, эффективиого диаметра пор, габаритиой плотиости иа эффективиость работы пористого электрода?

2. Почему в одних ХИТ примеяение пористых электродов иеобходимо, а в других не имеет смысла?

3. Докажите, что эффективиаи глубииа проиикновеиии процесса из уравиеиия (1.7) измеряется в едииицах длины.

4. Оцеиите преимущества и иедостатки токоведущих каркасов различиых типов. Например, сравните между собой решетку, ламельиую коиструкцию и металлокерамическую пластиину.

5. На какие характеристнки ХИТ и каким образом влияют материал и свойства сепаратора?

6. Предложите свой вариаит классификации ХИТ, иапример, по призиаку активиого вещества одиого из электродов или в зависимости от иазначеиия.

7. Почему в балаис напряжеиия ХИТ входит ие ЭДС, а НРЦ?

8. Какие характеристики позволиют сравиивать ХИТ между собой иезависимо от системы и параметров?

9. Обоснуйте осиовиые пути повышеиия иадежности ХИТ.

10. Какие причииы могут вызвать переполюсовку отдельиого аккумулитора либо аккумулятора или элемеита в батарее? Каковы последствии переполюсовки?

11. В чем преимущества ступеичатого и модифицировааиого зарида аккумулятора с позиции теории пористого электрода?

12. В чем заключается практическое зиачение математического моделироваиия характеристик ХИТ?

ПЕРВИЧНЫЕ И ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

В 1800 г. А. Вольта опубликовал описание двух вариантов первичных батарей. Биполярная батарея состояла из сложенных попарно дисков из серебра и цинка или меди и цинка; каждая пара отделялась от соседних кружками из сукна, пропитанного раствором серной кислоты или поваренной соли. Батарея располагалась вертикально (см. рис. В.1, *а*) и поэтому, как уже отмечалось, была названа вольтовым столбом. Монополяриая батарея представляла собой ряд чашек с разбавленной серной кислотой, соединенных между собой полосками тех же металлов, опущенных в раствор и спаянными посередине (см. рис. В.1, *б*).

Дальнейшее развитие идея Вольта получила в медноцинковом элемеите Даниеля (1836). По сравнению с элементом Вольта здесь была использована пористая диафрагма, позволившая погрузить цинковый электрод в раствор $ZnSO_4$, а медный в раствор $CuSO_4$. В результате прн разряде иа положительном электроде восстанавливалась медь, а ие водород. Это резко повысило стабильность напряжения, поскольку реакция $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ протекает при незначительной поляризации.

Для повышения напряжения В. Гроув (1839) заменил медиый электрод элемента Даниеля платиновым, погруженным в концентрированную азотную кислоту. Впервые было показано, что применение энергичного окислителя увеличивает эффективность работы положительного электрода, позволяя повышать не только напряжение, но и ток разряда.

Р. Бунзен (1841) модернизировал элемент Гроува, замеиив дефицитную платину зиачительно более доступными угольными электродами. Оба элемента могли раз-

ряжаться рекордно высоким током, однако выделяли при разряде токсичные оксиды азота и брызги азотной кислоты. Эти недостатки были исключены у элемента, предложенного Р. Бунзеном и И. Поггендорфом (1842) и усовершенствованного Ж. Грене (1856), в котором был использован значительно менее токсичный окислитель ($K_2Cr_2O_7$ или $Na_2Cr_2O_7$).

Появление элементов, изобретеиных Ж. Лекланше (1865) и Ф. Лалаидом (1882), ознамеиовало переход от жидких окислителей к твердым — диоксиду марганца и оксиду меди (II) соответственно. Оксиды металлов обладали рядом преимуществ: позволяли отказаться от агрессивного электролита, не вызывали саморазряд элемента, были безвредны. Коиструктивно оксид металла входит в состав положительного электрода и являлся, по существу, активным веществом, хотя долгое время продолжал называться деполяризатором.

В воздушно-цииковом элементе Фери (1914) впервые в качестве активиого вещества был использован кислород воздуха. Идея положительного кислородного электрода впоследствии была реализована также в топливных элементах.

Рассмотренные выше химические источники тока обладали наиболее приемлемыми для своего времени характеристиками. В значительной степени именно они отражают эволюцию первичных элементов, начиная с элемента Вольта, хотя далеко не исчерпывают все те образцы ХИТ, которые предлагались в этот период времени.

До конца 1940-х годов элементы Лекланше, Лаланда, Грене оставались преобладающими среди первичных элементов. Однако возросшие в дальиейшем технические требоваиия со стороны различных отраслей иауки и техники привели к резкому усилению работ в области ХИТ. Получили развитие сухие элементы, расширилась сфера их практического использоваиия. Были разработаны новые принципы конструкции, позволившие реализовать весьма эиергоемкие системы и создать ряд резервных (активируемых) батарей. Крупные исследоваиия в области электрохимии неводных систем привели к созданию литиевых элементов, обладающих уникальными характеристиками.

В последние тридцать лет были достигнуты также успехи в области разработки электрохимических генераторов на базе топливных элементов. Хотя проблема топлив-

ного элемента имеет почти столетиюю историю, она продолжает интересовать специалистов и остается перспективиой.

Глава 4

ЭЛЕМЕНТЫ С ВОДНЫМ И НЕВОДНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

Характерной особеиностью активных элемеитов с водным или иеводным электролитом является наличие прямого контакта активиых веществ с электролитом, что обеспечивает их постоянную готовность к разряду, ио и создает условия для саморазряда как процесса термодинамически неизбежиого. К этой группе источников тока отнесены элементы 13 электрохимических систем (см. схему 2.1). В действительности их значительио больше. Среди неназваниых одии представляют лишь исторический иитерес (элементы Вольта, Даниеля и т. д.), другие имеют неясные перспективы технического прнмеиения или выпускаются ограиичеииыми партиямн, обладая узкоспециальными характеристикамн, или находятся в стадии разработки. В даиной главе основиое внимаиие уделяется элементам и батареям тех немногих систем, которые нашли широкое практическое применение либо представляются несомиеиио перспективиыми в недалеком будущем.

4.1. Марганцево-цинковые элементы

Современные марганцево-цинковые (МЦ) элементы при всем их конструктивном многообразии в зависимости от состава и pH электролита делят на солевые и щелочные. В *солевых* МЦ элементах использована электрохимическая система Лекланше $Zn|NH_4Cl|MnO_2$. В *щелочных* МЦ элементах реализована система $Zn|KOH|MnO_2$. Солевые элементы более просты в изготовлении, характеризуются дешевизной н надежностью. Щелочные элементы отличаются высокой работоспособиостью при понижении температуры или повышеии разрядиого тока, лучшими удельными характеристиками, ио они сложиее по конструкции и более трудоемки при изготовлении.

МЦ элемеиты являются миогоцелевымн и служат источниками автоиомного питания переносиои радио-, фото- и электроаппаратуры (транзисторных радиоприемников, кассетных магнитофонов, радиопередатчиков, фото-

вспышек, кинокамер, тестеров-омметров и др.), микрокалькуляторов, электрочасов, электрофонарей, электроигрушек и многих других изделий с неинтенсивным потреблением электроэнергии в расчете на достаточно продолжительный срок службы источиика тока. Преобладают малогабаритные цилиндрические элементы, но выпускают и относительно крупиые МЦ батареи, предназначенные, иапример, для питания навигациоиых сигнальиых устройств.

На процессы, протекающне в МЦ элемеитах при разряде и саморазряде, большое влняние оказывает состав и кислотность электролита. Важиую роль играют структуриые и фазовые характеристики электрода, которые для солевых и щелочных элементов неодииаковы: в солевом элементе анодом служит компактный металлический цинк, в щелочном — пористый цинковый электрод, различаются фазовый состав и активные массы положительиых электродов.

Теория солевых МЦ элементов. Основной компоиент электролита солевых элементов — хлорид аммония. С учетом применяемых добавок $ZnCl_2$ и $CaCl_2$ кислотность такого электролита близка pH 5. Поэтому при разряде цинкового электрода первоиачально реакция сводится к анодному растворению цинка:

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^- \qquad E^0 = -0{,}763 \text{ В}$$

Однако в аммонийио-хлоридиом электролите циик при $pH \geqslant 5$ образует аммиакатиые комплексы типа $[Zn(NH_3)_n]Cl_2$. При этом преимущественно протекает вторичная реакция с образованием хлорида диамминцииика:

$$Zn^{2+} + 2NH_4Cl \rightarrow [Zn(NH_3)_2]Cl_2 + 2H^+$$

По мере истощеиия электролита стаиовится заметиой реакция гидролиза хлорида цинка с образованием слаборастворимого оксихлорида цинка:

$$5ZnCl_2 + 8H_2O \rightarrow ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2 + 8HCl$$

Указанные реакции далеко не исчерпывают все возможные процессы, протекающие в солевом элементе с участием ионов цинка. Так, в условиях постепениого роста pH раствора выше 5, происходящего под влиянием катодного процесса, наблюдается выпадение в осадок хлорида диамминцинка, что вызывает экраиирование поверхности анода. Подобное действие оказывает и окси-

хлорид цинка. Эти же условия способствуют протеканию другого токогеиерирующего процесса, который стаиовится доминирующим:

$$Zn + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2 + 2e^- \qquad (4.1)$$

с последующим разложеиием гидроксида циика на оксид цинка и воду. Образующийся затем трудиорастворимый гетаэролит $ZnO \cdot Mn_2O_3$ также пассивирует электродную поверхность.

Не меиее сложиа картииа разряда положительиого электрода солевого элемеита, активиая масса которого содержит добавку графита или другого углеродистого материала. Хотя диоксид марганца обладает электронной проводимостью, соизмеримой по величиие с иоиной проводимостью электролита, электропроводящая добавка обеспечивает более полиый разряд и стабильное во времеии напряжеиие.

В исходиом состояиии при иаличии слабокислого хлоридиого раствора наблюдается катодное восстановлеиие диоксида марганца с образоваиием хорошо растворимого хлорида марганца. Токообразующую реакцию можио представить следующим образом:

$$MnO_2 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4OH^- \qquad E^0 = 1{,}23\text{В}$$

При этом происходит подщелачнвание прикатодного слоя, что отражается иа механиизме разрядной реакции. Поскольку в нейтральиой и тем более щелочной среде диоксид марганца иерастворим, разряд прн $pH \geqslant 7$ протекает в твердой фазе зериа MnO_2 по уравнению

$$MnO_2 + H_2O + e^- \rightarrow MnOOH + OH^- \qquad E^0 = 0{,}35\text{В} \qquad (4.2)$$

Протоны, отщепляясь от молекул воды, поглощаются твердой фазой оксида, а электровосстановлеиие $Mn^{4+} + e^- \rightarrow Mn^{3+}$ происходит непосредствеиио в узлах кристаллической решетки. Особеииость процесса заключается в иепрерывной диффузии протоиов от периферии в глубиу зериа с одиовремеиным протекаиием по иным траекториям в том же направлении электронного тока. Диффузионные ограиичения в твердой фазе являются осиовиой причиной роста поляризации при повышении разрядного тока. Характерно, что при использовании раствора KOD в D_2O поляризация повышается иа 10—30%, что служит еще одиим доводом в пользу электронно-протонного ме-

ханизма восстановления MnO_2. Поэтому сущность токообразующей реакции может быть выражена так:

$$MnO_2 + H^+ + e^- \rightarrow MnOOH$$

По существующим представлениям на первой стадии разряда происходит так называемое *гомогенное восстановление* диоксида марганца до MnO_x, где $x \simeq 1{,}7$ при сохранении исходной кристаллической структуры. Вторая стадия разряда (*гетерогенное восстановление*) — образование новой кристаллической фазы манганита MnOOH — означает переход от $MnO_{\sim 1{,}7}$ к $MnO_{\sim 1{,}5}$. Плавное изменение окисленности можно трактовать как образование твердого раствора $y\text{MnOOH} \cdot (1-y)MnO_2$. Величина y максимальна на границе зерна с электролитом в зоне контакта с электропроводящей частицей и уменьшается к центру.

На рис. 4.1 показан характер изменения потенциала положительного электрода E_+ при разряде (участок *аб*) и после размыкания цепи (участок *бд*). Минимальное значение потенциала в точке *б* соответствует усредненной величине $y_{макс}$ в момент τ_1. В первый момент токовой паузы τ_1—τ_3 фиксируется скачок омической составляющей (участок *бв*), а затем наблюдается плавный рост E_+ до равновесного потенциала E^p_+, отвечающего условию $y = \text{const}$. В период τ_1—τ_2 происходит медленное диффузионное выравнивание окисленности по толщине зерен (участок *вг*). При повторном включении токовой нагрузки (τ_3—τ_4) картина повторяется, но $E_+'' < E'_+$. Равновесный потенциал E^p_+ в любой отрезок времени при условии $y = \text{const}$ согласно реакции (4.2) может быть выражен уравнением Нернста

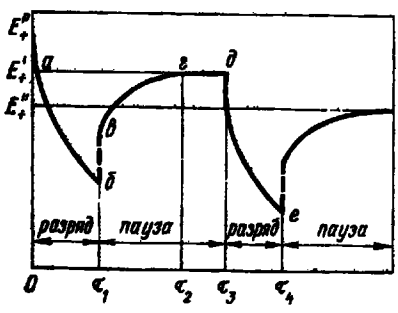


Рис. 4.1. Изменение потенциала положительного электрода МЦ элемента при разряде и в периоды токовой паузы

$$E^p_+ = E^\circ_+ + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H_2O}}{a_{OH^-}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{MnO_2}}{a_{MnOOH}}.$$

Электрохимическое поведение диоксида марганца зависит не только от pH электролита, но и от кристаллической структуры, содержания примесей воды и металлов, электрической проводимости MnO_2, а также от структурных параметров пористой активной массы электрода.

Известны по меньшей мере пять кристаллографических модификаций диоксида марганца, две из которых обладают свойствами электрохимически активного вещества: пиролюзит $\beta=MnO_2$ и нсутит $\gamma=MnO_2$. *Пиролюзит* — стехиометрический диоксид марганца, составляющий основу природного минерала того же иазвания. *Нсутит* — нестехиометрический оксид условного состава MnO_x ($x<2$) и представляет собой смешанную структуру рамсделлита с равномерно распределенными микровключениями пиролюзита. Модификацию $\gamma=MnO_2$ получают чаще электрохимическим, реже химическим окислением соответственно сульфата или нитрата марганца. В зависнмости от способа получения продукт называется электролитическим или химическим диоксидом маргаица (ЭДМ или ХДМ). Отличительной особенностью $\gamma=MnO_2$ является относительно высокая концентрация примесей, прежде всего воды. В модификации $\beta=MnO_2$ содержится около 1% воды, в $\gamma=MnO_2$ — до 20%; в ЭДМ-2, применяемом в технологии ХИТ,— порядка 7% (ЭДМ-1 как разновидность ЭДМ электрохимически неактивен).

Вода присутствует в зернах MnO_2 в адсорбированном и хемосорбированном состояниях. Первостепениую роль в повышении электрохимической активности MnO_2 играет хемосорбированная вода, которая входит в кристаллическую решетку диоксида в форме H_2O, OH^- и H_3O^+, образуя химические соединения типа $MnO_{n-x}(OH)_{2x}\cdot mH_2O$. Хемосорбированная вода является источником протонов, распределениых в решетке MnO_2, которые способствуют протеканию ионного тока в твердой фазе активного вещества.

Повышение коэффициента использования MnO_2 при разряде элемента зависит не только от коицентрации протонов в кристаллической решетке, но и от удельной поверхности $S_м$ и удельной электрической проводимости $\varkappa$ диоксида марганца:

	$S_м$, м²/г	$\varkappa$, См/м
Пиролюзит	7—17	0.15—0.5
ЭДМ-2	28—45	2.5—4
ХДМ	58—88	6

Хотя эти данные ориентировочные, поскольку зависят от технологических особенностей образцов и методики измерения, они показывают, что рост удельной поверхности улучшает качество катодного материала до определенного оптимального значения. Действительно, наиболее высокой электрохимической активностью обладает ЭДМ-2, несмотря на то, что его удельная поверхность ниже, чем у ХДМ. Существенная роль здесь принадлежит строению и размерам пор, которые определяют эффективность работы пористого электрода (см. гл. 1). Важно, что ХДМ содержит меньше хемосорбированной воды, чем ЭДМ-2. В этих условиях некоторое преимущество ХДМ по удельной электрической проводимости не имеет решающего значения.

Саморазряд солевого МЦ элемента определяется главным образом саморазрядом (коррозией) цинкового анода. Взаимодействие цинка с электролитом, его основными компонентами и примесями происходит по механизму электрохимической коррозии. Окислитель в слабокислой среде — катионы H^+, в нейтральной и щелочной среде — вода. Кроме того, независимо от pH раствора энергичным окислителем может служить кислород, растворенный в электролите. Продуктом саморазряда является прежде всего хлорид диамминцинка:

$$Zn + 2NH_4Cl \rightarrow [Zn(NH_3)_2]Cl_2 + H_2 \qquad (4.3)$$

а также $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2 \cdot H_2O$. Эти соли выпадают в осадок в диафрагме и на поверхности электродов, затрудняя разряд и ухудшая электрические характеристики элемента.

Амальгамирование цинкового электрода, повышающее перенапряжение выделения водорода, позволяет снизить скорость саморазряда. Кроме того, амальгамированная электродная поверхность обладает большей электрохимической однородностью. Наоборот, ускоряют коррозию цинка металлы с более низким, чем на цинке, водородным перенапряжением, такие, как железо, никель, сурьма, мышьяк. Они попадают на поверхность анода электрохимическим путем из положительного электрода или электролита, контактно восстанавливаясь на цинке, а также могут содержаться в цинке в качестве примесей.

В случае прерывистого разряда саморазряд элемента усиливается: происходит подкисление прианодного слоя, которое повышает скорость процесса (4.3) в пе-

риоды пауз. Ускоряется саморазряд и при повышении температуры.

Взаимодействие цинка с кислородом

$$Zn + {}^1/_2O_2 + H_2O \rightarrow Zn(OH)_2 \qquad (4.4)$$

протекает с диффузионным контролем. Поэтому скорость реакции определяется концентрацией растворенного в электролите кислорода, которая, как правило, мала. Если непосредственным источником кислорода является воздух, что характерно для негерметичного элемента, то скорость саморазряда возрастает во 2—4 раза; усиливается локальная коррозия цинка. В герметичном элементе кислород может медленно поступать из активной массы положительного электрода.

При саморазряде, как, впрочем, и при разряде, цинк склонен к неравномерному растворению. Причины этого явления различны — это структурная неоднородность металла, наличие микропримесей, последствия технологических операций. Поэтому вред от саморазряда сводится не только к потере активного вещества, но и к появлению сквозных очагов коррозии в цинковом аноде. В некоторых вариантах конструкции питтинговая коррозия приводит к выходу элемента из строя. Для подавления неравномерности растворения цинк легируют свинцом (до 0,6%) и кадмием (до 0,06%). Общее требование к исходным материалам — высокий уровень чистоты цинка и компонентов активной массы положительного электрода и электролита.

Теория щелочных МЦ элементов. В отличие от солевых в щелочных МЦ элементах используют пористый цинковый электрод, электролитом служит 8—12 М раствор КОН. На первой стадии разряда протекает *первичный процесс окисления* цинка с образованием цинката, имеющего высокую (до 2 моль/л) растворимость в щелочном растворе:

$$Zn + 4OH^- \rightarrow ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e^- \qquad E^0 = -1{,}216\,В \quad (4.5)$$

В условиях ограниченного объема электролита в порах электрода происходит быстрое насыщение раствора цинкатом, частично переходящим в тетрагидроксоцинкатион $[Zn(OH_4)]^{2-}$. В результате начинается *вторичный процесс окисления* цинка

$$Zn + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2 + 2e^- \qquad E^0 = -1{,}245\,В \qquad (4.6)$$

с последующим распадением гидроксида цинка по реак-

ции $Zn(OH)_2 \rightarrow ZnO + H_2O$. При разряде по реакции (4.6) расход щелочи по сравнению с реакцией (4.5) сокращается вдвое, что в условиях диффузионных ограничений по OH^--ионам облегчает протекание процесса. Продукты разряда не дают плотных пассивирующих пленок, а чрезвычайно развитая электродная поверхность обеспечивает низкую истинную плотность тока даже в случае коротких режимов разряда. Поэтому пористый цинковый электрод обладает повышенной работоспособностью в различных условиях, включая экстремальные, такие, как высокая скорость разряда или пониженная температура. Коэффициент использования порошкообразного цинка примерно на порядок выше того же показателя гладкого цинка и приближается к предельному значению. Для лучшего использования вторичного процесса разряда в исходном щелочном электролите нередко создают фоновую концентрацию цинкат-иона предварительным растворением 0,5—0,7 моль/л оксида цинка.

При превышении определенной критической плотности тока наблюдается пассивация цинкового электрода на стадии как первичного, так и вторичного процесса окисления. Ток пассивации зависит от температуры, состава и концентрации электролита, а также структуры электрода.

Разряд положительного электрода щелочного МЦ элемента проходит по механизму твердофазного электронно-протонного восстановления MnO_2 до MnOOH (4.2). В отличие от хлоридного электролита в концентрированной щелочи манганит растворяется с образованием тетрагидроксоманганит-иона $[Mn(OH)_4]^-$ (в 9 М КОН растворимость достигает $4{,}4 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Это создает условия для дальнейшего восстаиовления марганца по схеме $Mn(III) \rightarrow Mn(II)$ с образованием $Mn(OH)_2$, которое проходит исключительно по жидкофазному механизму.

Саморазряд щелочного МЦ элемента, как и солевого, лимитируется коррозией цинкового электрода. Типичной является электрохимическая коррозия, проходящая с участием молекул воды в качестве окислителя по реакции

$$Zn + H_2O \rightarrow ZnO + H_2 \qquad (4.7)$$

Скорость коррозии цинка в щелочном электролите в 2—3 раза ниже, чем в аммонийно-хлоридном, несмотря на то, что порошкообразный цинк электрохимически бо-

лее активен, чем цинк компактный. Во-первых, равновесный потенциал водородного электрода при переходе от солевого к щелочному электролиту смещается в сторону отрицательного потенциала не менее чем на 0,6 В, тогда как равновесный потенциал цинка — только на 0,4—0,5 В. При этом разность потенциалов для сопряженных реакций при переходе от уравнения (4.3) к (4.7) уменьшается, что в общем случае тормозит коррозию. Во-вторых, в щелочных элементах величина водородного перенапряжения на цинке выше из-за более высокой концентрации ртути в амальгаме цинка. В-третьих, скорость коррозии цинка падает по мере роста концентрации цинкат-иона в растворе. Щелочные элементы, как правило, герметичны, что делает невозможным поступление в них атмосферного кислорода, взаимодействующего с цинком по реакции (4.4).

Что касается саморазряда положительного электрода, то скорость самопроизвольного разложения диоксида марганца с выделением кислорода мала. Процесс изучен слабо; во всяком случае, восстановление MnO_2 до MnOOH молекулами воды термодинамически представить невозможно.

Устройство марганцево-цинковых элементов. Различают цилиндрические, прямоугольные и плоские МЦ элементы; каждая разновидность имеет свои характерные особенности конструкции. Существуют типоразмерные ряды, которые утверждены Международной электротехнической комиссией (МЭК) с целью унифицировать габаритные размеры и токовыводы элементов многоцелевого назначения, выпускаемых в различных странах; имеется международная индексация этих элементов.

Самыми многочисленными являются *цилиндрические элементы.* Наименьший из них с массой 1,4 г рассчитан на разряд током до 0,06 мА, наиболее крупный с массой 910 г разряжается током до 1,5 А. Однако из 14 элементов, рекомендованных МЭК, достаточно устойчивым спросом пользуются не более 6—8 элементов. В СССР выпускают цилиндрические элементы 9 типоразмеров диаметром от 10,5 до 51 мм и высотой от 30,2 до 125 мм. Самые популярные из них представлены в табл. 4.1 (ГОСТ 24721—81).

Буква А (или L в обозначениях МЭК) соответствует щелочному элементу. Элемент в тропическом исполнении обозначен буквой Т. Наряду с щелочными элементами, указанными в таблице, выпускают модифицированные

Таблица 4.1. Параметры некоторых цилиндрических МЦ элементов

Условное обозначение		Торговое наименование	Размеры, мм		Масса, г
СССР	МЭК		диаметр	высота	
316	*R6*	Ураи М	14,5	50,5	20
А316	*LR6*	Кваит	14,5	50,5	25
336	*R12*	Планета*	21,5	60,0	45
4336	*LR12*	Свет*	21,5	60,0	55
343	*R14*	Юпитер М	26,2	50,0	52
А343	*LR14*	Салют	26,2	50,0	70
373	*R20*	Элемеит 373	34,2	61,5	115
373	*R20*	Орион М	34,2	61,5	110
А373	*LR20*	Экстра	34,2	61,5	140

* Наименования относятся к батареям 3336 и А3336, состоящим из трех соответствующих элементов.

варианты с наименованием «Прима», отличающиеся улучшенными разрядными характеристиками.

Устройство типичного солевого МЦ элемента 373 показано на рис. 4.2, *а*. Основными составными частями элемента являются отрицательный и положительный электроды, сепаратор и узел герметизации. Отрицательный электрод *6* изготовлен из чистого цинка или цинка, легированного свинцом (~0,5%) и кадмием (~0,05%) и имеет форму стакана. Электрод одновременно выполняет функцию корпуса элемента и должен обладать определенной механической прочностью, поэтому масса цинка значительно превышает требуемую для токообразующей реакции.

Положительный электрод состоит из активной массы *7* и токоотвода в виде угольного стержня *8*. Электрод имеет форму цилиндра и расположен по отношению к цинковому аноду соосно. В состав активной массы, которую часто называют агломератной (или агломератом), входят: природный диоксид марганца — пиролюзит, искусственный диоксид марганца (обычно ЭДМ-2, реже ХДМ), электропроводящие добавки (графит и ацетиленовая сажа), электролит. В некоторых элементах используют только искусственный диоксид марганца, в этом случае в активную массу вводят добавку оксида цинка, которая снижает потенциал и, следовательно, напряжение на элементе в начале разряда. Для боль-

шинства элементов соотношение масс диоксида марганца и углеродистых материалов составляет около 4÷5. Для элементов, рассчитанных на повышенные токовые нагрузки или пониженную температуру, это соотноше-

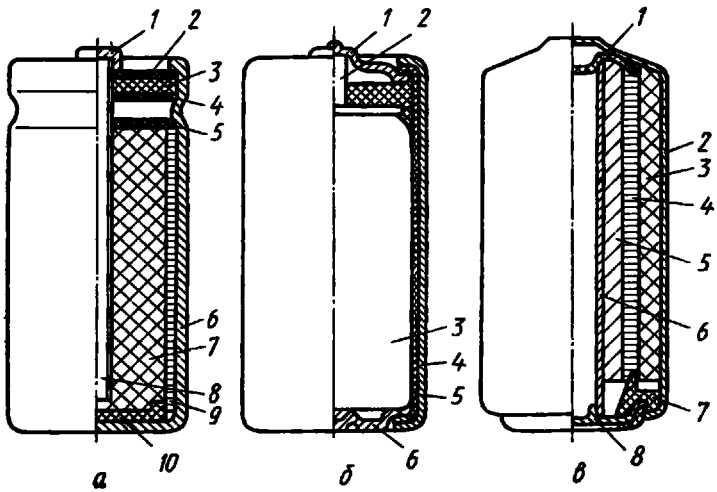


Рис. 4.2. Устройство цилиндрических МЦ элементов:
а — солевой элемент 373: *1* — колпачок, *2, 4, 5* — шайбы; *3* — битумная композиция, *6* — отрицательный электрод, *7* — активная масса положительного электрода, *8* — токоотвод, *9* — сепаратор, *10* — прокладка;
б — модернизированный солевой элемент 373 «Орион М»: *1* — крышка, *2* — токоотвод; *3* — элемент, *4* — корпус, *5* — гильза, *6* — дно;
в — щелочный элемент А373: *1* — прокладка, *2* — корпус, *3* — активная масса положительного электрода, *4* — пастовая диафрагма, *5* — активная масса отрицательного электрода, *6* — токоотвод, *7* — изолятор, *8* — крышка

ние приближается к 3, активная масса при этом обладает повышенной электрической проводимостью, но более низким коэффициентом использования.

Сепаратором *9* служит щелочестойкая бумага-матрица, на которую предварительно наносят слой загущенного электролита; такой сепаратор называют пастовой диафрагмой. Один из вариантов электролита: NH_4Cl — 7%, $ZnCl_2$ — 5%, $CaCl_2$ — 3%, $HgCl_2$ — 5—10 г/л. Назначение хлорида цинка — поддерживать стабильную электрическую проводимость и pH раствора, хлорид кальция вводят для обеспечения работоспособности при пониженной температуре и как добавка, препятствующая высыханию пасты, хлорид ртути (сулема) служит для амальгамирования поверхности цинкового анода. Загущение электро-

лита производят с помощью картофельного или кукурузного крахмала и пшеничной муки.

Картонная прокладка *10* препятствует короткому замыканию между электродами. Металлический колпачок *1* служит внешним контактом положительного электрода. С помощью шайб *4* и *5* фиксируется газовое пространство для водорода, выделяющегося при саморазряде элемента. Слой битумной композиции *3*, прикрытый сверху декоративной шайбой *2*, предназначен для герметизации элемента. Элемент 373 имеет также картонную защитно-декоративную гильзу-футляр (на рисунке не показана), которая защищает боковую плоскость элемента и снабжена товарной этикеткой (в других случаях этикетку наклеивают непосредственно на цинковый стакан).

Оценивая преимущества рассмотренного варианта конструкции, отметим ее компактность и простоту. В элементе отсутствует свободный объем электролита, который находится лишь в пористой агломератной массе и пастовой диафрагме, плотно прижатой к электродам. Тиксотропное состояние матричного электролита препятствует его перемещению и утечке. Обращает на себя внимание малое расстояние между электродами, равное толщине пастовой диафрагмы порядка 0,5 мм. Это предельно уменьшает омические потери напряжения и создает благоприятные условия для более равномерного растворения цинкового анода. Элемент загерметизирован, хотя способ герметизации не гарантирует полную изоляцию электродов с электролитом от окружающей атмосферы. Простота конструкции предопределяет высокую технологичность элемента и низкую его стоимость.

Применение тонкостенного цинкового электрода долгое время относили к преимуществам конструкции, поскольку это позволяло обходиться без специального корпуса и, следовательно, сокращало и удешевляло технологию. Однако питтинговая коррозия, которой подвергается стенка цинкового стакана, сокращает срок службы элемента; коэффициент использования цинка, и без того малый, снижается еще больше. Кроме того, вытекающий при этом электролит достаточно коррозионно активен.

С целью устранения этих недостатков был разработан модернизированный вариант конструкции, примером которого является элемент 373 «Орион М» (рис. 4.2, *б*). Принципиальное отличие этого элемента от элемента 373 заключается в том, что здесь собственно элемент *3* заключен в корпус из белой жести *4*, отделенный от цинко-

вого стакана картонной гильзой *5*, выполняющей функцию электроизолятора. Знак «минус» элемента выведен на дно из белой жести *6*, знак «плюс» — на крышку из того же материала *1*, плотно прижатую к угольному токоотводу *2*. В элементе использован сухой пастовый сепаратор толщиной около 0,2 мм, а влажность агломератной массы увеличена до 20%. В случае сквозного растворения цинковой стенки электролит впитывается картонной гильзой *6* и не вытекает наружу, срок службы и коэффициент использования цинка при этом ощутимо повышаются.

Отметим, что при сохранении типоразмерных габаритов и массы источника тока размеры и масса собственно элемента в «Орионе М» заметно меньше, чем в элементе 373 (соответственно 84 и 115 г), однако емкость его выше. Выше и надежность элемента. Поэтому источники тока в подобном конструктивном варианте занимают преимущественное положение среди цилиндрических солевых элементов, выпускаемых в США, Японии, ФРГ и других странах. В СССР такая конструкция принята для элементов 343 и 373. Для элемента 316 использован компромиссный вариант: его корпус-анод заключен в поливинилхлоридную термоусадочную трубку, которая надежно защищает боковую поверхность цинкового стакана, оставляя открытыми токоотводы — дно (минус) и колпачок (плюс).

Основная особенность щелочных элементов заключается в применении пористого отрицательного электрода на основе цинкового порошка. Такой электрод обладает высокой электрохимической эффективностью, но его механическая прочность в отличие от монолитного цинкового анода мала. Поэтому цилиндрические щелочные элементы, являясь по своим габаритным размерам аналогами солевых, имеют принципиально иную конструкцию.

Рассмотрим устройство щелочного МЦ элемента А373 (рис. 4.2, *в*), имеющего такие же габаритные размеры, как и солевой МЦ элемент 373. Корпусом элемента служит стальной никелированный стакан с контактным выступом *2*. По внутренней поверхности стакана распределена агломератная масса положительного электрода *3*, имеющая форму широкого толстостенного кольца. Таким образом, корпус выполняет также функцию каркаса и токоотвода. Агломератная масса состоит из смеси диоксида марганца марки ЭДМ-2 и электропроводящих добавок — графита и ацетиленовой сажи. Пастовая диафрагма *4*

представляет собой слой загущенного крахмалом щелочного электролита без каких-либо тканевых или бумажных матриц. Электролитом является раствор гидроксида калия концентрации 640 г/л, в котором предварительно растворено 40—50 г/л оксида цинка.

Отрицательный электрод имеет цилиндрическую форму и размещен по оси элемента. Пастированная активная масса *5* состоит из смеси цинкового порошка и небольшого количества желтого оксида ртути с загущенным щелочным электролитом. Оксид ртути предназначен для амальгамирования цинка, загущенный электролит служит связующим. В центре расположен латунный оловянированный трубчатый токоотвод *6*; в элементах меньшего размера применяют стержневой токоотвод из стальной оловянированной проволоки. Контакт цинка с оловом с точки зрения электрохимической коррозии цинка неопасен, поскольку водородиое перенапряжение на амальгамированном олове весьма велико и выделение водорода почти не пронсходит. Токоотвод, выполняя роль каркаса пастированного электрода, жестко зафиксирован в элементе: нижним концом он упирается в стальную никелированную крышку *8* (знак «минус»), армированную полиэтиленом, верхним концом — в поливинилхлоридную прокладку-изолятор *1*.

Герметизация элемента осуществляется завальцовкой кромки стального корпуса по плоскости пластичного полиэтиленового уплотнения *7*. Проблема герметизации щелочного элемента — как марганцево-цинкового, так и любой другой системы — относится к наиболее трудным техническим вопросам. Щелочной раствор обладает высокой адгезией с конструкционными материалами и поэтому проявляет свойство «ползучести», проникая за счет капиллярного давления через тончайшие щели и неплотности наружу. Бороться с этим явлением непросто. Для исключения течи электролита зарубежные фирмы выпускают щелочные цилиндрические МЦ элементы нескольких размеров в дополнительном металлическом корпусе, аналогичном корпусу элемента 373 «Орион М».

Цилиндрические элементы удобно использовать в составе батарей. Характерным примером является солевая батарея 3336 «Планета» и ее зарубежные аналоги под индексом 3*R*12. Батарея «Планета» состоит из трех солевых элементов 336, включенных с помощью гибких перемычек последовательно, имеет картонный или пластмассовый корпус и два внешних вывода противоположных

знаков. Существует и щелочной вариант батареи, имеющий обозначение А3336 и те же габаритные размеры.

Прямоугольные МЦ солевые элементы принципиально не отличаются от цилиндрических элементов. В них применяют прямоугольный корпус из листового цинка и прямоугольный положительный электрод с угольным токоотводом и агломератной массой аналогичного состава.

К плоским МЦ элементам относятся так называемые галетные, тонкие и чашечные элементы, которые используют исключительно в батареях. Первые и вторые из них — солевые, последние — щелочные элементы.

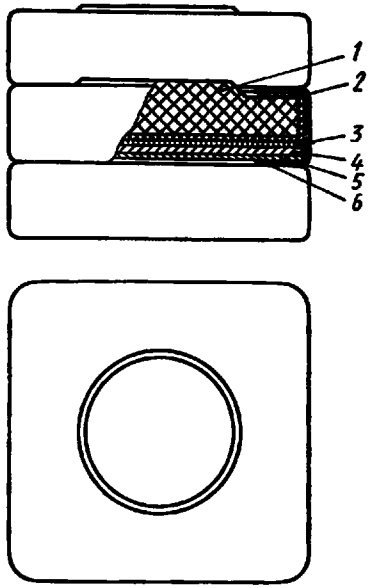


Рис. 4.3. Устройство галетного МЦ элемента:
1 — положительный электрод; *2* — бумажная диафрагма; *3* — пастовая диафрагма; *4* — отрицательный электрод; *5* — электропроводящий слой; *6* — кольцо

Устройство *галетного МЦ* элемента показано на рис. 4.3. Положительный электрод *1* представляет собой плоский брикет, спрессованный из агломератной массы обычного состава. Он имеет прямоугольную форму с круглым выступом в центре для контакта с отрицательным электродом соседнего элемента. Бумажная диафрагма *2*, в которую обернут электрод, предотвращает выкрашивание активной массы. К ней примыкает пастовая диафрагма *3* в виде тонкой кабельной бумаги, покрытой с одной стороны загущенным электролитом, по составу и концентрации несколько отличающимся от электролита цилиндрических элементов. В частности, он содержит 3 г/л дихромата калия — ингибитор коррозии цинка. Диафрагма наклеена пастовым слоем на цинковый электрод *4*, имеющий вид гладкой тонкой пластины. На другую сторону электрода нанесен электропроводящий слой *5*, непроницаемый для электролита и состоящий из смеси бутилкаучука,

графита и сажи. Его назначение — не допускать смачивания контактной поверхности цинкового анода электролитом и в то же время служить токоотводом положительному электроду соседнего элемента.

Все детали элемента плотно стянуты по периметру поливинилхлоридным кольцом *6*, при этом грани элемента округлены и он приобретает форму, напоминающую галету (отсюда традиционное иазвание элементов и батарей).

Галетиые батареи, как правило, состоят нз последовательно или параллельно соединенных секций. Элементы соединены в секции последовательно, выступ агломерата одиого элемента контактирует с электропроводным слоем соседнего элемента (рис. 4.3). Для надежиого контакта элемеитов каждая секция стянута бумажной лентой и загерметизнрована с помощью парафино-канифольной композиции. Спаяиные между собой секции размещены в футляре, оклеенном плотной бумагой.

Сочетание «отрицательный электрод — электропроводный слой — положительный электрод» представляет собой биполярный электрод, поскольку анод одного элемеита соединен накоротко с катодом соседнего элемента, составляя одно целое. Таким образом, галетные батарен биполярны и обладают преимуществами, прнсущими биполяриым электрохимическим устройствам. Это компактность конструкцин, мннимальиые омическне потерн иапряжения в цепи, низкая материалоемкость и, как следствие, высокие удельные электрическне характеристики (удельная энергня галетных батарей в $\sim 1{,}5$ раза выше, чем у батарей из цилиндрических элементов).

Тонкие МЦ элементы былн разработаны в 1970-е годы в США и Японии. Их характерная особенность — малая толщина, не превышающая 1,5 мм, и пластичность, позволяющая при иеобходмостн изгнбать элемент. Один из варнантов конструкцни — гибкая пластмассовая рамка, в которую вмоитировai сепаратор, пропитанный слоем клейкого электролнта на основе хлорнда аммония и хлорида цинка с добавлением полиакриламнда. На одну сторону сепаратора наложен слой агломератной массы обычного состава. С другой стороны к сепаратору прижата циiковая фольга, также покрытая слоем клейкого электролита. Края рамки и фольгового анода соединены по периметру, препятствуя утечке электролнта. Сила адгезии электролита с электродами и сепаратором так велнка, что дополнительных приспособлеиий для соедине-

ния составных частей элемента не требуется. Элемент толщиной 1,3 мм обернут в изоляционную пленку, заваренную по периметру, в которой имеются два отверстия для выводов. Из элементов легко собрать батарею необходимого размера.

Тонкие элементы биполярной конструкции разработаны на базе гибкого биполярного электрода. Основой такого электрода служит алюминиевая или стальная фольга, покрытая с двух сторон электропроводящим клейким материалом. В качестве основы используют также поливинилхлоридную или полиакрилонитриловую пленку с электропроводящим наполнителем. На одну сторону основы нанесен тонкий слой агломератной массы, на другую приклеен цинковый анод. Многоэлементную батарею собирают, чередуя биполярные электроды с бумажными сепараторами, пропитанными клейким солевым электролитом. Выступающие участки основы и сепаратора склеивают, соединяя с наружным чехлом из полимерного материала.

Наличие в электролите органического связующего заметно повышает внутреннее омическое сопротивление

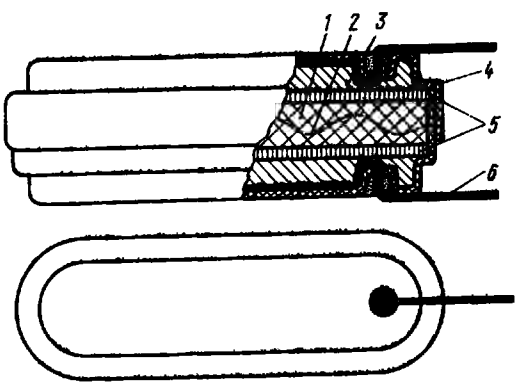


Рис. 4.4. Устройство чашечного марганцево-цинкового элемента:

1 — положительный электрод; *2* — каркас; *3* — отрицательный электрод; *4* — корпус; *5* — пастовая диафрагма; *6* — токоотводы

элемента. Чем выше содержание связующего, тем больше срок службы элемента и тем на меньший ток разряда он рассчитан.

Элементы *чашечной конструкции* (рис. 4.4) комплектуют щелочную батарею «Рубин». Элемент состоит из

одиого положительного и двух отрицательиых электродов, соединеиных параллельно. Положительный электрод *1*, спрессованный из агломератной массы на основе диоксида маргаица марки ЭДМ-2, имеет проволочный токопроводящий каркас *2* с выводом. Агломератный брикет зажат между двумя отрицательиыми электродами *3*. Каждый из электродов представляет собой пастированный цииковый аиод, запрессованный в чашеобразиый корпус из поливииилхлоридиой плеики *4*, поэтому такие элемеиты называют чашечиыми. Между разноименными электродами расположена пастовая диафрагма *5* в виде слоя загущенного щелочного электролита без какого-либо носителя. Токоотводы цииковых анодов *6* соединеиы между собой и с положительным электродом соседиего элемента.

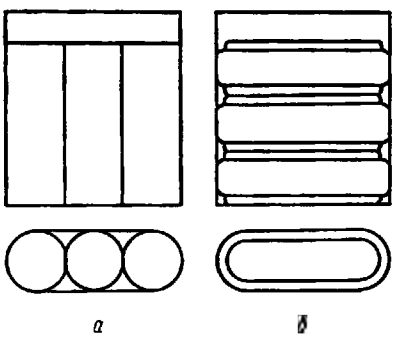


Рис. 4.5. Расположение элементов в батареях 3336 «Планета» *(а)* и «Рубин» *(б)*

Батарея «Рубин» состоит из трех расположенных одии над другим чашечиых элементов. Необычная овально-вытянутая форма элемеита объясияется тем, что батарея является аналогом солевой батареи 3336 «Планета» и поэтому должна иметь такие же габаритные размеры и конфигурацию. Различие компановки элемеитов в батареях «Планета» и «Рубин» показаио иа рис. 4.5. Чашечиые элементы характеризуются компактностью и увеличенной поверхностью электродов, одиако оии в известной мере уязвимы для таких иежелательиых явлеиий, как карбонизация электролита и высыхание пастовой диафрагмы.

Электрические и эксплуатациоиные характеристики МЦ элементов. Эти характеристики существенно зависят от виутрениих факторов, таких, как состав электролита и активных масс, коистуктивные особениости электродов, тип сепаратора. Так, увеличение доли диоксида маргаица марки ЭДМ-2 в агломератиой массе увеличивает емкость и разрядное иапряжение, а также снижает саморазряд; повышеиие концентрации хлорида цинка в соле-

вом электролите позволяет расширить диапазон тока разряда и увеличить емкость при пониженной температуре, но сокращает срок хранения; щелочные элементы обладают более высокими электрическими характеристиками, чем солевые элементы при разряде тем же током главным образом благодаря применению пастового цинкового анода.

На характеристики элементов большое влияние оказывают и внешние факторы — режим разряда, окружающая температура, условия хранения до начала разряда. В зависимости от назначения МЦ элементы при эксплуатации разряжаются непрерывно (в электрочасах), периодически при определенном чередовании разряда и пауз (навигационные приборы, работающие в ночное время), периодически при совершенно произвольном соотношении продолжительности разряда и пауз (в радиоприемниках, микрокалькуляторах, фонарях и др.). Характер изменения напряжения и суммарная емкость при этом будут сильно различаться.

На рис. 4.6 представлены разрядные кривые солевого МЦ элемента 343 при непрерывном (кривая *1*) и прерывистом (кривая *2*) разрядах, а также щелочного МЦ

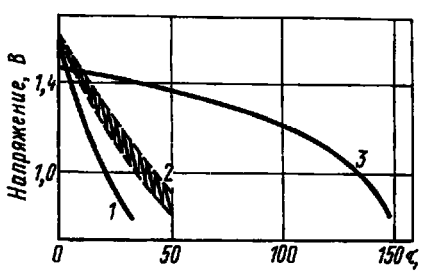


Рис. 4.6. Сравнительные разрядные характеристики солевого и щелочного МЦ элемента при токе разряда 40 мА, 20 °С:

1 — элемент 343, разряд непрерывный; *2* — элемент 343, разряд прерывистый по 4 ч в сутки; *3* — элемент А343, разряд непрерывный

элемента А343 тех же размеров при непрерывном разряде таким же током. Рисунок демонстрирует характерные для МЦ элементов нестабильные по напряжению (падающие) разрядные кривые. Непрерывное снижение напряжения связано прежде всего с электрохимическим

поведением положительного электрода (см. рис. 4.1). Определенное влияние оказывает рост поляризации отрицательного электрода, который проявляется особенно заметно на гладком цинке и резко усиливается по мере роста разрядного тока или снижения температуры. В период бестоковой паузы (см. рис. 4.1 и 4.6) происходит диффузионное выравнивание состава активного вещества катода. В результате катодный потенциал увеличивается, напряжение на элементе повышается, суммарная разрядная емкость возрастает.

Начальное напряжение солевого элемента (рис. 4.6) выше из-за более низкого pH электролита, однако разрядное напряжение щелочного элемента стабильнее, а

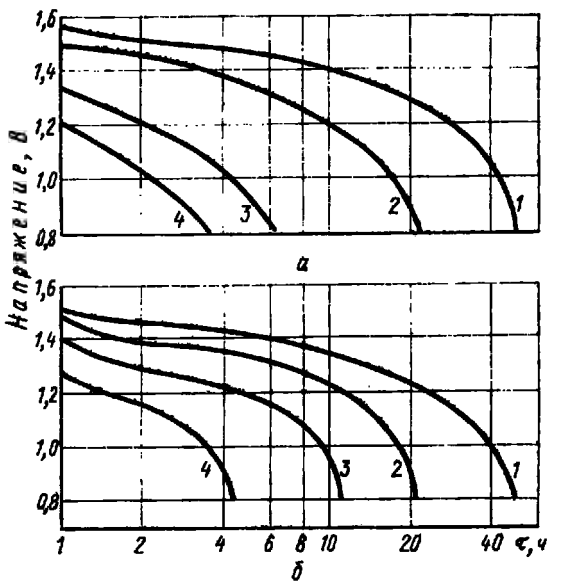


Рис. 4.7. Разрядные характеристики МЦ элементов при разных токах разряда, 20 °С:
а — солевой элемент 316: *1* — 10 мА, *2* — 20 мА, *3* — 50 мА, *4* — 70 мА;
б — щелочной элемент А316: *1* — 25 мА, *2* — 50 мА, *3* — 100 мА, *4* — 200 мА

емкость больше. Этому способствует ряд причин: во-первых, применяемая в щелочных элементах агломератная масса на основе исключительно γ=MnO_2 обладает более высокой электрохимической активностью и электрической проводимостью; во-вторых, в агломератную

массу щелочного элемента из-за особенностей его конструкции заложено больше активного вещества; в-третьих, пористый цинковый анод работает в условиях низкой истинной плотности тока при малой поляризации и обладает более высоким коэффициентом использования, чем гладкий цинк.

Изменение тока разряда ощутимо сказывается на электрических характеристиках МЦ элементов. Номинальным можно условно считать 100-часовой режим разряда до конечного напряжения 0,9 В. Впрочем, нормативно-техническая документация обычно регламентирует не разрядный ток, а сопротивление внешней цепи, поскольку такой режим многочасовых контрольных испытаний легче реализовать на практике. Если элемент многоцелевой, то указывается несколько режимов разряда. Например, для элемента А316 ГОСТ 24721—81 устанавливает семь вариантов разряда при сопротивлениях внешней цепи от 5 до 300 Ом.

Характер влияния разрядного тока на ход кривых напряжение — время МЦ элементов показан на рис. 4.7. Из рисунка видно, что диапазон приемлемой токовой нагрузки, при которой сохраняется относительная стабильность напряжения, как и продолжительность разряда, для солевых и щелочных элементов значительно различается. Для этого достаточно сравнить кривые разряда одинаковым током. Так, если солевой элемент 316 разряжается током 50 мА за время немногим более 5 ч при среднем разрядном напряжении 1,15 В, то для щелочного элемента А316 при разряде таким же током эти величины составляют 20 ч и 1,25 В. Щелочной элемент способен разряжаться током 300 и даже 500 мА, для солевого элемента ток 100 мА близок к предельно допустимому.

В зависимости от режимов разряда МЦ элементы могут быть использованы в очень широком температурном интервале от —40 до +50°С. При повышении температуры электрические характеристики несколько улучшаются за счет снижения поляризации и уменьшения омических потерь напряжения, но возрастает саморазряд; при температуре ниже 0°С заметно падает и напряжение, и емкость. При —20°С продолжительность разряда солевых элементов составляет около 20%, а при —40°С — лишь 5% от величины, отнесенной к 20°С (при разряде элемента 316 на внешнее сопротивление 200 Ом и элементов 343 и 373 — на 20 Ом). Щелочные элементы в таких же условиях имеют значительно лучшие параметры.

Удельные характеристики МЦ элементов в зависимости от режима разряда и температуры колеблются в широких интервалах. При благоприятном 100-часовом режиме разряда и комнатной температуре удельная энергия свежеизготовленных солевых цилиндрических элементов различных размеров не превышает 50 Вт·ч/кг и 110 Вт·ч/дм³. Удельные характеристики щелочных элементов за счет более высокой удельной емкости и среднего напряжения примерно вдвое выше, чем солевых элементов того же размера; по мере увеличения разрядного тока это преимущество увеличивается в 5—6 раз и более.

Гарантийный срок хранения МЦ элементов составляет в среднем один год. В течение этого времени снижается не только емкость, но и разрядное напряжение элемента. При недостаточной герметизации происходит усиленный саморазряд из-за взаимодействия цинка с кислородом воздуха, а также высыхание сепаратора и резкое возрастание внутреннего электрического сопротивления. Наилучшие условия для хранения элементов — температура ~0°С и умеренная влажность. За период хранения допускается потеря 30% емкости солевых элементов и 10% щелочных элементов.

Технология производства марганцево-цинковых элементов и батарей. В общем виде технология производства состоит из стадии приготовления активных масс и электролита, изготовления основных (электрод, корпус) и вспомогательных (прокладки, шайбы и др.) деталей, которые поступают на сборку источников тока. Каждая стадия включает несколько технологических операций. Максимальное число комплектующих деталей изготовляется на месте, а не поступает с других предприятий, что характерно и для источников тока других систем. Последовательность, сочетание или совмещение технологических стадий, как и необходимость тех или иных операций, определяется научно-техническим совершенством конструкции, включая уровень технологичности источника тока. Согласно ГОСТ 4.362—85 основными показателями технологичности являются удельная материалоемкость изделия и удельная трудоемкость его изготовления; все это влияет на объем автоматизации и механизации производства.

Рассмотрим типичную технологическую схему производства цилиндрических солевых МЦ элементов (схема 4.1).

Агломератную массу готовят из следующих компонентов: пиролозита в виде концентрата марганцевой руды, искусственного диоксида марганца марки ЭДМ-2, графита, сажи, кристаллического хлорнда аммония, солевого электролита. Смесь тщательно перемешивают в смесите-

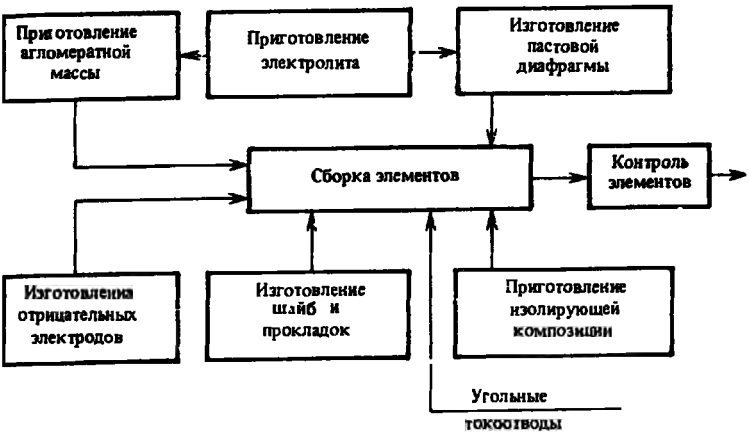


Схема 4.1. **Краткая технологическая схема производства цилиндрических МЦ элементов**

лях сначала без электролита, затем при подаче электролита. Электролит для увлажнения агломератной массы содержит хлорнды цинка и кальция, а также крахмал. Активную массу выдерживают двое суток в герметичном контейнере для равномерного распределения влаги по всему объему смеси и затем нспользуют для изготовления положительных электродов.

Изготовление цилиндрических цинковых электродов производят на автоматических прессах методом экструзиоиной вытяжки, используя явление текучести металла под давлением. Исходными заготовками служат дискирондели из чистого цинка марки Ц0 или Ц1 либо легированного свинцом и кадмием. Для придания металлу максимальной пластичности ронделн разогревают до 150—180°С.

Сепаратор изготовляют с помощью пастовой машины нанесением тонкого слоя загущенного электролита на бумажное полотно с последующей сушкой. Электролит для пастовой диафрагмы кроме хлоридов цинка и кальция содержит хлорид магния, а также ингибитор корро-

зии цинка (например, сулему) и загустители. Рулон пастовой диафрагмы режут на ленту соответствующей ширины и в таком виде подают на сборочный участок.

Сборку элементов производят на высокопроизводительных автоматических линиях со следующей последовательностью операций: в цинковый стакан вставляется свернутая в цилиндр пастовая диафрама, затем на дно укладывается картонная изолирующая прокладка; в корпус элемента впрессовывается агломератная масса, а вслед за установкой шайбы — угольный токоотвод. Такой способ изготовления положительного электрода непосредственно в элементе обеспечивает максимальную прочность агломерата и одновременно минимальное межэлектродное расстояние. Далее, на примере элемента типа «Орион М» производится обжимка и завальцовка верхней части стакана; элемент вставляется в футляр с гильзой, заливается изолирующей композицией и накрывается крышкой; выполняется завальцовка верхнего края футляра.

Готовые элементы автоматически отбраковывают по признаку отсутствия или пониженной величины НРЦ непосредственно после сборки. Число забракованных элементов обычно не превышает 0,1%. Затем элементы выдерживают несколько суток для диффузионного выравнивания концентрации электролита и подвергают выборочному контролю напряжения разомкнутой цепи и под определенной токовой нагрузкой. Кроме того, контролируют габаритные размеры, массу, правильность маркировки, качество этикетирования.

В производстве цилиндрических щелочных МЦ элементов много общего с производством солевых элементов, но имеются и свои особенности. На предварительных этапах готовят электролит, агломератную массу и активную массу отрицательного электрода, а также изготовляют корпус и другие металлические и неметаллические комплектующие детали. На заключительном этапе производят сборку элементов. Для изготовления агломератной массы обычно используют смесь ЭДМ-2 с графитом и сажей, увлажненную 10 М раствором КОН. Активную массу отрицательного электрода готовят из смеси крупнозернистого цинкового порошка с желтым оксидом ртути, в которую вводят 12 М раствор КОН с добавкой крахмала для образования пастообразной консистенции. Загущенный электролит для пастовой диафрагмы готовят из раствора КОН той же концентрации с добавлением 50 г/л

ZnO и 250 г/л крахмала. Цилиндрические корпуса изготовляют методом последовательной штамповки стальной ленты с последующей обрезкой до заданных размеров. Корпуса покрывают защитно-декоративным слоем гальванического никеля толщиной до 6 мкм.

Положительные электроды изготовляют на автоматической установке путем напрессовки кольцевого слоя агломератной массы на внутреннюю поверхность корпуса. Операции изготовления цинкового электрода и диафрагмы совмещены и составляют с непосредственной сборкой и герметизацией элемента единый автоматизированный процесс. В полость корпуса подается под высоким давлением одновременно пастированный цинк и загущенный электролит, при этом формуются соосно расположенные цинковый анод и диафрагма. Затем вставляется токоотвод, фиксируется армированная крышка и край корпуса, предварительно покрытый специальной смазкой, завальцовывается. Автомат отличается высокой производительностью. Операции контроля щелочных элементов принципиально не отличаются от контроля солевых элементов.

Производство галетных МЦ батарей основано на тех же технологических приемах и операциях, которые используют при производстве цилиндрических элементов, но уровень автоматизации здесь ниже. Отчасти это объясняется тем, что номенклатура галетных батарей достаточно велика при сравнительно небольшом объеме выпуска изделий каждого наименования.

4.2. Ртутно-цинковые элементы

Малогабаритные герметичные ртутно-цинковые (РЦ) элементы были разработаны в начале 40-х годов в США С. Рубеном и вскоре фирма Mallory приступила к их серийному выпуску. В настоящее время РЦ источники тока выпускаются в ряде стран, включая СССР. Эти элементы по сравнению с МЦ элементами обладают более высокими характеристиками (срок службы, удельная энергия, стабильность разрядного напряжения, механическая прочность). Несмотря на высокую стоимость и более низкую технологичность, РЦ элементы находят устойчивый спрос как автономные источники питания малогабаритных приборов и устройств долговременного пользования, включая электрочасы, фотоаппаратуру, слуховые аппараты и др. РЦ батареи используют в качестве источника стандартного (опорного) напряжения в различных конт-

рольно-измерительных, дозиметрических и иных устройствах.

Теория. Основу ртутно-цинкового элемента составляет электрохимическая система Zn|KOH|HgO. Поскольку в элементе использован пористый цинковый электрод и раствор KOH в малом объеме, реакция разряда цинка протекает по уравнению (4.1), конечным продуктов разряда является оксид цинка. Закономерности этого процесса см. 4.1. Разряд оксида ртути описывается реакцией

$$HgO + H_2O + 2e^- \rightarrow Hg + 2OH^- \qquad E^0 = 0{,}098\text{В}$$

В начале разряда на потенциальной кривой E_+—τ наблюдается кратковременный спад потенциала, что вызвано кристаллизационной поляризацией при образовании первых микрокапель ртути. В дальнейшем катодный потенциал сохраняет стабильность почти до конца разряда, поскольку поляризация мала, а омические потери напряжения в активной массе по мере перехода оксида ртути в металлическую ртуть снижаются.

Сохранность заряда элемента определяется саморазрядом цинкового электрода, протекающим по реакции (3.7), причем лимитирующей является катодная реакция восстановления воды до водорода. Элемент должен сохранять герметичность в течение нескольких лет, поэтому скорость саморазряда должна быть настолько малой, чтобы не создавалось избыточное давление, способное разгерметизировать элемент. Для снижения скорости саморазряда цинкового анода принимают следующие меры: используют особо чистый цинк; с целью резкого повышения водородного перенапряжения цинк обильно амальгамируют; подавляют выделение водорода на поверхности других металлов, контактирующих с цинковым анодом; в качестве электролита используют раствор KOH высокой концентрации, который предварительно насыщают цинкатом калия; структуру активной массы отрицательного электрода создают достаточно грубодисперсной, для этого применяют цинковые опилки или цинковый порошок крупных фракций.

Устройство. Существуют дисковые (или пуговичные) и цилиндрические ртутно-цинковые элементы различных размеров и конструкции. В дисковых элементах электроды плоские и ориентированы горизонтально, в цилиндрических элементах электродные поверхности цилиндрические и расположены вертикально. Самый миниатюрный из элементов — дисковый тип РЦ емкостью 0,02 А·ч, его

диаметр 6 мм, высота 3,5 мм, масса 0,45 г. Самый крупный — цилиндрический элемент РЦ-93 емкостью 15 А·ч, его диаметр 32 мм, высота 60 мм, масса 170 г.

Наибольшее распространение получили дисковые РЦ элементы. Устройство дискового элемента (рис. 4.8) подчинено главной задаче — обеспечить сочетаиие мннимального саморазряда с надежной герметичностью.

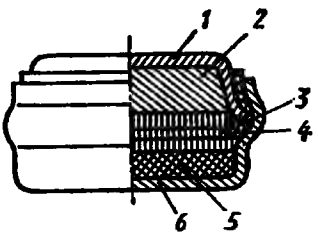


Рис. 4.8. Устройство двскового ртутно-цинкового элемента:

1 — крышка; *2* — активиая масса отрицательного электрода; *3* — диафрагма; *4* — кольцо; *5* — активная масса ноложительного электрода; *6* — корпус

Положительный электрод представляет собой активную массу *5*, впрессоваиную в стальной корпус *6*. Активная масса состоит из тонко-кристаллического красного оксида ртути, в который добавлены графит и дубитель БНФ. Малозольный мелкомолотый графит повышеииой чистоты служит токопроводящей добавкой. Диспергатор дубитель БНФ как органическое поверхностно-активное вещество адсорбируется на ртути, препятствуя образованию крупных капель металла. В результате диспергированная ртуть равномерно распределяется в объеме электрода, повышая его электрическую проводимость и обеспечивая высокий коэффициент использования. Кроме того, крупные капли ртути, попав в межэлектродное пространство, способны вызвать короткое замыкание и вывести элемент из строя.

Корпус, в который впрессована оксидиортутная активная масса, служит одновременно каркасом электрода и положительным токоотводом. Он выштампован из стальной ленты толщиной 0,3—0,4 мм и защищен от коррозии электролитическим никелем.

Отрицательным электродом является стальная крышка *1*, в которую запрессована активиая масса *2* — цинковые опилки, благодаря чему электрод обладает необходимой прочностью. Для борьбы с саморазрядом цинк амальгамируют, содержание ртути в активной массе достигает 10%. Как и корпус, крышка кроме своего прямого назначения выполияет функции каркаса электрода и токоотвода. Важную роль играет компактиое и достаточно толстое (около 20 мкм) оловянное покрытие, которое служит для защиты стальной поверхности крышки

от коррозии, и препятствует саморазряду цинка, поскольку перенапряжение выделения водорода на железе гораздо ннже, чем на амальгамированном олове.

Несмотря на то что оксид ртути значительно дороже цннка, оксиднортутная активиая масса берется в избытке, н поэтому емкость элемента лимитируется цнковым электродом. Если бы емкость ограничивалась положительным электродом, то вслед за разрядом HgO на никелированной поверхности корпуса начался бы процесс разрядки молекул воды с образованием водорода. Вероятность разрушения элемента и вытекания ртути прн этом весьма велика.

В РЦ элементах в качестве электролита используют 7—11 М раствор КОН высокой степени чистоты, в который предварительно вводят оксид цннка для образования цннката калия. Иногда в раствор добавляют диоксид кремння, что замедляет старение электролита, препятствует преждевременному распадению тетрагидроксоцникаата. Электролит пропитывает электродные актнвиые массы и сепаратор-днафрагму. Диафрагма *9* состонт из 2—4 слоев щелочестойкой хлопковой бумаги, обладающей высокой порнстостью н гидрофильностью, впитывающей до восьмикратиого объема электролнта, плотно заполняя все межэлектродное пространство.

Герметизация элемента осуществляется с помощью резинового или пластмассового кольца *4*, которое является одновременно и изолятором между электродами. Давление водорода из-за малого саморазряда повышается медленно, однако и оно способно со временем разгерметизировать элемент. При завальцовке корпуса обеспечнвают такое сжатие резины, чтобы исключить вытеканне электролита и в то же время дать возможность водороду медленно диффундировать в атмосферу.

Ртутно-цинковые элемеиты используют не только индивидуально, ио н в составе батарей. Для этого их комплектуют в секции по 2—10 шт., соединяя последовательно с помощью никелевой ленты. Корпусом секцни служит трубка из многослойной полнмериой пленки.

Характеристики. Габарнты, масса и емкость наиболее распространенных РЦ элементов согласно ГОСТ 12537—76 представлены в табл. 4.2.

Номинальная емкость РЦ элемеитов равна емкости при I_{100} и 20°С (разряд до напряжения 1,0 В). При 50°С емкость близка максимально достижимой и коэффициент использования цинка приближается к 100%,

при 20 °С — к 90% и при 0 °С — к 80%. В конце двух-, трехгодичного срока хранения емкость элементов должна быть не ниже 0,9 $C_{ном}$.

Напряжение разомкнутой цепи РЦ элементов составляет 1,35 В при 25°С и при снижении температуры уменьшается незначительно. Типичные разрядные ха-

Таблица 4.2. Параметры некоторых ртутно-цинковых элементов

Обозначение элемента	Размеры, мм		Масса, г	Номинальная емкость, А·ч
	диаметр	высота		
РЦ53	15,6	6,3	4,6	0,3
РЦ55	15,6	12,5	9,5	0,55
РЦ63	21,0	7,4	11,0	0,65
РЦ65	21,0	13,0	18,1	1,1
РЦ73	25,0	8,4	17,2	1,1
РЦ75	25,5	13,5	27,3	1,8
РЦ83	30,1	9,4	28,2	1,8
РЦ85	30,1	14,0	39,5	2,8

рактеристики на примере дискового элемента РЦ73 показаны на рис. 4.9 (кривые *1—3*). Характерная особенность элементов — стабильное разрядное напряжение на протяжении почти всего разряда током I_{20} и ниже. При

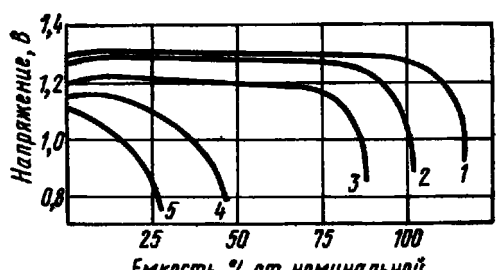


Рис. 4.9. Разрядные характеристики дискового элемента РЦ73 при температуре 50 °С (*1*), 20 °С (*2*) и 0 °С (*3—5*):
разряд током: *1, 2, 3* — 0,01 $C_{ном}$; *4* — 0,02 $C_{ном}$; *5* — 0,04 $C_{ном}$

токе выше I_{20}, а также при снижении температуры начинают проявляться как омические потери напряжения, так и, отчасти, концентрационная поляризация. Поэтому по мере роста токовой нагрузки не только ухудшает-

ся стабильность разрядной кривой, но и заметно уменьшается емкость (кривые *3—5*). Аналогичное влияние оказывает температура. Например, при снижении температуры от 20 до 0°С среднее напряжение элемента РЦ73 при разряде током $0{,}02\,C_{ном}$ уменьшается от 1,15 до 1,05 В, емкость падает от 1,0 до 0,5 А·ч, удельная энергия составляет 67 и 31 Вт·ч/кг соответственно. При номинальном режиме разряда удельная энергия того же элемента равна 95 Вт·ч/кг.

Большинство РЦ элементов рассчитаио на эксплуатацию в температурном интервале от 0 до 50°С при токах разряда менее I_{10}. Перегрев элемента при повышенных как токовой нагрузке, так и окружающей температуре, опасен из-за риска разгерметизации. Некоторые элементы разработаны для экстремальных температурных условий. Так, элемент РЦ82 выдерживает перегрев до +70°С, элемент РЦ85 работоспособен при температуре от —30 до +50°С.

Ртутно-цинковые элементы отличаются высокой механической прочностью, они устойчивы к вибрации, ударам, центробежному ускорению. Они также работоспособны в условиях как повышенного давления (до 10^6 Па), так и глубокого вакуума (около 10^{-4} Па), для них неопасна 98%-ная влажность. Удельная энергия лучших образцов достигает 110 Вт·ч/кг, или около 400 Вт·ч/л; срок службы 3—5 лет при саморазряде за три года не выше 10% (20°С). Недостатками элементов являются их низкая технологичность, а также высокая стоимость, обусловленная применением дорогостоящей и дефицитной ртути и ее оксида. Производство РЦ элементов, связанное с применением токсичных веществ, требует специальных мер по технике безопасности; необходимость соблюдения экологической чистоты вызывает дополнительные трудности.

Ртутно-кадмиевый (РК) элемент. РК элемент является аналогом РЦ элементов. Практическая реализация системы Cd|KOH|HgO позволила создать источник тока с очень низким саморазрядом, способный работать при температуре вплоть до —55°С. Разряд РК элемента протекает по суммарной реакции

$$Cd + HgO + H_2O \rightarrow Cd(OH)_2 + Hg \qquad E^0 = 0{,}907\,В$$

Пористый кадмиевый электрод обладает меньшей по сравиению с цинком пассивируемостью. Кроме того, саморазряд кадмия в щелочном электролите за счет взаи-

модействия с водой термодинамически невозможен (см. рис. 3.4). Поэтому снижение емкости элемента при хранении происходит из-за растворения оксида ртути, которое в концентрированной щелочи незначительно. Образующиеся при этом ионы $[Hg(OH)_4]^{2-}$ диффундируют к отрицательному электроду и контактно восстанавливаются до ртути с окислением активного кадмия.

По устройству дисковый ртутно-кадмиевый элемент по существу не отличается от такого же ртутно-цинкового элемента; в низкотемпературных элементах электролитом служит смесь концентрированных растворов гидроксидов калия и цезия, даже при —60 °С обладающая приемлемой электрической проводимостью.

Рис. 4.10. Разрядные характеристики дискового ртутно-кадмиевого элемента:

при температуре 100 °С (*1*), 25 °С (*2*), 5 °С (*3*), —30 °С (*4*) и —55 °С (*5*); разряд током 0,02 $C_{ном}$

При длительных режимах разряда РК элемент имеет стабильное напряжение в интервале температуры от —55 до +100 °С (рис. 4.10). Удельная энергия РК элемента примерно вдвое ниже, чем РЦ элемента, и достигает 65 Вт·ч/кг, а саморазряд составляет от 0,2 до 1% при 20 °С и порядка 20% при 70 °С в год. Отсюда следует исключительно высокая сохранность заряда, достигающая 10 лет, что характеризует этот источник тока как наиболее долговечный среди элементов с водным электролитом. Ограниченное техническое применение ртутно-кадмиевых элементов связано с их относительно низким напряжением и высокой стоимостью, а также отчасти с недостаточно высокими удельными характеристиками.

4.3. Серебряно-цинковые элементы

Электрохимическая система Zn|KOH|AgO реализована в источниках тока трех типов: в серебряно-цинковых аккумуляторах (см. гл. 10), в серебряно-цинковых ампульных батареях (см. гл. 5) и герметичных серебряно-цинковых (СЦ) элементах, получивших распространение лишь в последнее время.

СЦ элементы выгодно отличаются от марганцево-цинковых более стабильной разрядной характеристикой в сочетании с длительные сроком хранения и высокой удельной энергией. Поэтому, несмотря на высокую стоимость, их охотно используют в микрокалькуляторах, электронных часах, слуховых аппаратах. По сравнению с РЦ, обладающими теми же преимуществами, СЦ элементы имеют более пологую вольт-амперную характеристику. Поэтому они менее чувствительны к повышению токовой нагрузки, например, при включении подсветки циферблата электрочасов. Разработан типоразмерный ряд герметичных дисковых СЦ элементов емкостью от 15 до 250 мА·ч массой от 0,33 до 3,5 г.

Разрядная кривая СЦ источника тока (см. гл. 10) имеет две ступени, из них верхняя выражена тем четче, чем ниже разрядный ток. Высокие требования к стабильности разрядной характеристики СЦ элемента вынуждают устранить верхнюю площадку на разрядной кривой. Для этого активную массу катода готовят на основе оксида серебра (I) или оксида серебра (II), но всегда со слоем Ag_2O, обращенным к сепаратору. В обоих случаях потенциалопределяющая реакция

$$Ag_2O + H_2O + 2e^- \rightarrow 2Ag + 2OH^- \qquad E^0 = 0{,}345\text{В}$$

обусловливает постоянство катодного потенциала при разряде элемента. Первый метод более технологичный, его применяют чаще. На отрицательном электроде протекает окисление цинка с образованием оксида цинка, поэтому суммарная реакция разряда сводится к уравнению

$$Ag_2O + Zn \rightarrow 2Ag + Zn$$

Повышение содержания в катоде металлического серебра существенно снижает омические потери напряжения, компенсируя некоторое возрастание поляризации цинкового анода. В результате при разряде током $0{,}01\,C_{ном}$ и ниже на элементе поддерживается стабильное напряжение в интервале 1,55—1,50 В на протяжении почти всего времени работы; НРЦ составляет около 1,60 В.

Конструкция дискового серебряно-цинкового элемента (рис. 4.11) имеет некоторые особенности. Пастированный анод *1* из цинкового порошка с добавкой ртути запрессован в стальную позолоченную с двух сторон крышку *2*; возможно применение триметалла никель-

сталь-медь. Активная масса катода *4* на основе оксида серебра (I) с электропроводящей добавкой графита (электрическая проводимость Ag_2O не превышает $0{,}6\times\times10^{-4}$ См·м$^{-1}$) запрессована в стальной никелированный корпус *5*. Сепаратор *6* состоит из нескольких слоев гидратцеллюлозной пленки или другого материала, набухающего в щелочном электролите — концентрированном растворе КОН с добавкой оксида цинка.

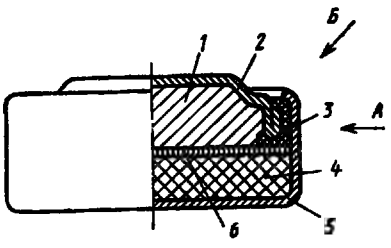


Рис. 4.11. Устройство дискового серебряно-цинкового элемента:
1 — активная масса отрицательного электрода; *2* — крышка; *3* — прокладка; *4* — активная масса положительного электрода; *5* — корпус; *6* — сепаратор

Исключительно важным с точки зрения надежности элемента является качество узла герметизации. Высокая адгезия раствора КОН с металлической поверхностью создает расклинивающий эффект в зоне уплотнения корпуса с крышкой. Течи электролита способствуют также микронеровности и микротрещины по краям корпуса и крышки, избежать которые технологически трудно. Для исключения течи используют фигурную прокладку-изолятор *3* из нейлона или другого материала, обладающего высокой упругостью и хорошей хладотекучестью, а саму герметизацию проводят в два приема. Сначала после сборки элемента производят радиальное обжатие по периметру корпуса по направлению стрелки *А*, затем следует завальцовка края корпуса по направлению стрелки *Б*. В результате площадь уплотнения заметно увеличивается, а эффективность герметизации существенно выше, чем в МЦ, РЦ и других щелочных источниках тока.

Благодаря принятым мерам саморазряд СЦ элемента не превышает 10% в год (20 °С), а сохранность составляет не менее двух лет; в загерметизированной инертной атмосфере сохранность увеличивается до пяти лет. Рабочий интервал температуры, отвечающий напряжению 1,50—1,60 В, находится в пределах от 0 до 40°С. Удельная энергия при разряде током I_{100} возрастает по мере увеличения размера элемента от 80 до 110 Вт·ч/кг.

4.4. Воздушно-цинковые элементы

Воздушно-цинковые (ВЦ) элементы отличаются от других элементов с цинковым анодом оригинальным положительным электродом. Активным веществом катода служит кислород воздуха, который при разряде восстанавливается до OH^--ионов. В элементах Фери, освоенных промышленностью в 1930-е годы, использовался гладкий цинк и солевой электролит. В современных ВЦ элементах применяют щелочной электролит. Их предшественником является элемент Спиридонова (1939), в котором впервые был использован концентрированный раствор КОН и газодиффузионные пористые электроды на основе активированного угля, полученные методом прессования со связующим.

Теория. Цинковый электрод ВЦ элемента может быть монолитным или пористым. В первом случае разряд протекает по реакции (4.5) с образованием тетрагидроксоцинкат-иона, поэтому объем электролита должен быть большим (до 10 мл/А·ч). Для повышения удельной энергии в электролит вводят известь. В результате реакции

$$[Zn(OH)_4]^{2-} + Ca(OH)_2 \rightarrow CaZnO_2 + 2OH^- + 2H_2O$$

образуется труднорастворимый цинкат кальция и одновременно регенерируется щелочь. Эта мера позволяет примерно втрое уменьшить объем свободного электролита.

Пористый цинк используют в элементах с матричным электролитом, объем которого невелик [~ 1 мл/(А·ч)]. Поэтому токообразующий процесс в этом случае ничем не отличается от протекающего, например, в щелочном МЦ элемеите.

Назначение положительиого электрода — создать необходимые условия для протекания токогенерирующей реакции

$$^1/_2O_2 + H_2O + 2\varepsilon^- \rightarrow 2OH^- \qquad E^0_{pH14} = 0{,}40\ В \qquad (4.8)$$

Для этого электрод должен иметь определенную пористую структуру и обладать высокой электрической проводимостью и электрокаталитическими свойствами, которые обеспечивают адсорбцию молекул кислорода на поверхиости пор, смоченной электролитом, и последующие атомизацию и разряд кислорода. Структура электрода характеризуется определенным соотношением

газовых и жидкостных пор, причем электрод не должен пропитываться раствором насквозь, иначе его электрохимическая эффективность упадет и появится возможность вытекания электролита. С этой целью электрод делают двухслойным, гидрофильным со стороны сепаратора и гидрофобным с внешней стороны.

Эффективными электрокатализаторами кислородного электрода являются платиноиды и серебро, которые в ВЦ элементах применять, по-видимому, экономически нецелесообразно. Обычно используют углеродистые материалы, обладающие каталитическим действием, относительно слабым, но достаточным с учетом малых величин плотности тока, реализуемых в элементах. Возможно использование в качестве катализатора шпинелей состава $CoO \cdot Al_2O_3$ или $MnO \cdot Al_2O_3$ (см. гл. 6).

Стационарный потенциал кислородного электрода на 0,1—0,2 В ниже E^0 из-за протекания побочной реакции

$$O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^- \qquad E^0_{pH14} = 0{,}08\text{В} \qquad (4.9)$$

которая может рассматриваться как промежуточная при восстановлении кислорода по реакции (4.8). Накопление пероксид-иона в электролите согласно уравнению Нернста снижает катодный потенциал и поэтому весьма нежелательно. Поэтому катод должен быть каталитически активным по отношению к реакции разложения пероксид-иона на кислород и OH^--ион.

Устройство и характеристики. Существуют прямоугольные, цилиндрические и плоские ВЦ элементы. *Прямоугольные* элементы и батареи емкостью от 300 до 3300 А·ч предназначены для средств сигнализации и связи, включая питание световых и звуковых навигационных приборов. В них используют монолитные цинковые аноды и достаточно массивные двух- или многослойные катоды коробчатой формы. Слой из углеродного материала (древесного угля, сажи и др.) контактирует со свободным электролитом и содержит в небольшом количестве катализатор и гидрофобизирующие добавки. Внешний слой контактирует с воздухом, проницаем для кислорода и непроницаем для электролита; в его состав на основе углеродных материалов вводят эффективные гидрофобизаторы, например фторопласт. Таким образом, степень гидрофобности по толщине электрода повышается, оставаясь наименьшей со стороны электролита. Для придания механической прочности

электрод армируют металлической сеткой, которая выполняет также функцию токоотвода.

В *плоских* ВЦ элементах используют пластинчатый катод толщиной 0,5—2,0 мм, пористый цинковый анод и загущенный электролит; в корпусе имеется отверстие для поступления кислорода.

Воздушно-цинковые элементы рассчитаны на длительный непрерывный или прерывистый разряд током I_{1000} и ниже. Они имеют стабильную разрядную характеристику при среднем напряжении 1,25—1,15 В (20°С) и работоспособны без существенной потери емкости в интервале температуры от +40 до —10°С. С ростом температуры емкость снижается из-за того, что гидрофобность угольного электрода постепенно падает, он пропитывается электролитом и теряет электрохимическую активность. Прямой контакт электрода с воздухом ограничивает срок службы элемента по ряду причин: происходит карбонизация электролита, в периоды пауз цинковый электрод окисляется кислородом и снижает емкость, а загущенный электролит плоского элемента теряет влагу и отслаивается.

В качестве примера на рис. 4.12 даны разрядные характеристики дискового ВЦ элемента емкостью 0,3 А·ч

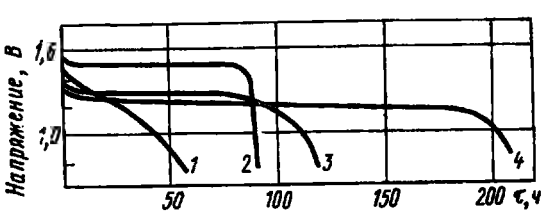


Рис. 4.12. Разрядные характеристики щелочных малогабаритных элементов:
1 — марганцево-цинковый; *2* — серебряно-цинковый; *3* — ртутно-цинковый; *4* — воздушно-цинковый

для слуховых аппаратов фирмы VARTA (ФРГ), а также МЦ, РЦ и СЦ элементов аналогичных размеров. Удельная энергия ВЦ элемента массой 1,75 г (диаметр 11,5 мм, высота 5,4 мм) превышает 200 Вт·ч/кг, или 700 Вт·ч/дм^3.

Воздушно-марганцево-цинковые элементы. Разновидностью ВЦ элементов являются воздушно-марганцево-цинковые (ВМЦ) элементы, в состав катода которых введено некоторое количество MnO_2. В результате в

период увеличения тока разряда, когда скорость реакции (4.8) ограничивается условиями диффузионного контроля по кислороду, начинает протекать разрядная реакция (4.2). Кроме того, диоксид марганца каталитически разлагает пероксид-ион.

Представителем ВМЦ элементов является элемент чашечной конструкции батареи «Крона ВЦ» (рис. 4.13). Электроды размещены в поливинилхлоридном корпусе *1*, выполненном в форме плоской коробочки. Нижняя часть корпуса заполнена цинковой активной массой *5*, содержащей 1% желтого оксида ртути. Положительный электрод имеет вид двухслойной плоской таблетки, армированной стальной сеткой. Активная масса электрода содержит 50% древесно-угольной пыли, 30% пиролюзита и 20% ацетиленовой сажи. Древесно-угольная пыль обладает электрокаталитическими свойствами, сажа благодаря высокой влагоемкости препятствует высыханию активной массы. В наружный слой электрода *2* введен гидрофобизатор (парафин), внутренний слой *3* гидрофилен. Электроды разделены слоем загущенного электролита *4*, в состав которого входит 12 моль/л KOH, 0,6 моль/л ZnO и загуститель (крахмал и пшеничная мука).

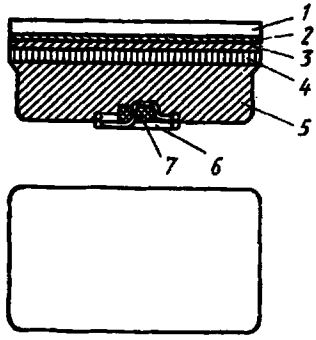


Рис. 4.13. Устройство воздушно-марганцево-цинкового элемента батарен «Крона ВЦ»:

1 — корпус; *2* — гидрофобный слой положительного электрода; *3* — гидрофильный слой положительного электрода; *4* — электролит; *5* — активная масса отрицательного электрода; *6* — токоотвод; *7* — эпоксидная композиция

Сквозь дно корпуса проходит спиральный токоотвод *6* отрицательного электрода, жестко зафиксированный с помощью эпоксидной герметизирующей композиции *7*. Элементы собраны в батарею последовательно таким образом, что токоотвод одного прижат к положительному электроду соседнего, а все семь образуют секцию столбчатой формы. Секция помещена в металлический или пластмассовый корпус с фигурными выводами на крышке, к которым подведены токоотводы от крайних элементов. В крышке имеется отверстие, через которое кислород поступает внутрь батареи. В период хранения

батарея изолирована от окружающей атмосферы полиэтиленовым чехлом.

Согласно ГОСТ 17659—79 батарея «Кроиа ВЦ» с иоминальным напряжением 9 В предназначена для питания портативных радиоприемников и при контрольном прерывистом разряде (4 ч в суткн при 25°С) через внешнее сопротивление 900 Ом должна работать не менее 85 ч. Батарея работоспособна в иитервале температуры от +50 до —10°С и после хранения в течение 9 мес нмеет емкость, равиую 0,6 $C_{ном}$.

Близкие характеристикн нмеет батарея «Корунд», которая отличается измененным составом положительной активной массы. Применеиие искусственного диоксида марганца марки ЭДМ-2 позволило повысить разрядное напряжение на элементе примерно на 0,1 В и благодаря этому уменьшить число элементов в батарее до 6, увелнчив емкость примерно на 15%.

4.5. Элементы с неводным электролитом

Для большинства первичных источников тока различных систем в качестве анодного материала используют цинк, который удобно сочетается с целым рядом катодных активных веществ. Многолетний опыт производства и эксплуатации подтвердил несомненные технико-экономические преимущества подобных элементов и батарей. Однако задачи дальнейшего кореиного повышения удельных характеристик, расширения диапазона рабочей температуры, удлинения срока службы не могут быть решены усовершенствованием и модернизацией традиционных ХИТ. Требуются источиики тока нового поколения, использующие более энергоемкие электрохнмнческие системы прн условии приемлемых расходов на их массовое изготовление. Наиболее перспективными среди них представляются литневые элементы н батареи.

Литий известен как сильиый восстановитель, обладающий среди металлов наиболее высокой теоретической удельной емкостью (см. табл. 2.1). Расчеты показали, что литиевый источник тока должен иметь беспрецедентно высокие электрические и эксплуатационные характеристики. Однако воплотить в реальную конструкцию литиевую систему долго не удавалось, поскольку в водных растворах литий активно реагирует с ио-

нами гидроксония (гидратированным протоном), подвергаясь быстрому саморазряду.

Успехи в области исследования апротонных электролитов позволили в 1960-е годы реализовать идею литиевого элемента. Первые опытные образцы подтвердили теоретические прогнозы. Литиевые элементы с хлоридными, фторидными, а позднее и оксидными катодами имели разрядное напряжение выше 2,5 В и удельную энергию больше 200 Вт·ч/кг. Применение жидких катодных окислителей позволило в наиболее благоприятных условиях разряда достигать 500 Вт·ч/кг, что в 3—4 раза превышает удельную энергию РЦ и СЦ элементов. Поскольку литий в апротонной среде вполие устойчив, литиевые элементы могут иметь многолетний срок хранения при незначительной потере емкости за счет побочных процессов.

В настоящее время в некоторых странах налажен промышлениый выпуск литиевых элементов и батарей, исчисляемый сотнями миллионов штук в год, емкостью в диапазоне от 30 мА·ч до 17 кА·ч. Небывало высокие параметры этих источников тока позволяют заметно снизить размеры и массу аппаратуры, комплектуемой автономными источниками питания. Не менее важно и то, что они стимулируют разработку новых видов современной техники.

Вопросы теории литиевых элементов. Среди многих вариантов системы литий — окислитель наиболее удачными оказались электродные пары литий — диоксид серы, литий — тионилхлорид, литий — полифторуглерод, литий — диоксид марганца в среде апротонных электролитов. Металлический литий электрохимически хорошо совместим с апротонными электролитами. Это означает, что литий устойчив в таком электролите и способен анодно окисляться с заданной скоростью в условиях работы гальванического элемента.

Апротонный электролит представляет собой неорганическую соль лития, растворенную в органическом (реже неорганическом) *апротонном диполярном растворителе* (АДР). Практическое примененяе нашли те немногие соли лития, которые удовлетворительно растворяются в АДР и обеспечивают раствору достаточно высокую электрическую проводимость. К ним относят перхлорат и бромид лития, а также некоторые литиевые соли с комплексными анионами, такие, как $LiAlCl_4$, $LiBF_4$, $LiAsF_6$.

АДР имеют ряд особенностей, которые обусловили применение их в источниках тока: малая подвижность водорода в молекуле таких растворителей, способность растворять органические и неорганические вещества, включая газообразные; наличие диполя, который вызывает диссоциацию солей и образование комплексов с неорганическими ионами. Такие свойства присущи, в частности, некоторым простым и сложным главным образом циклическим эфирам. Нередко используют смеси АДР, обладающие оптимальным соотношением требуемых параметров.

В литиевых элементах используют электролиты на основе АДР, которые имеют удельную электрическую проводимость не ниже 0,1 См/м, обеспечивают нормальное протекание катодной токообразующей реакции, не подвергаются побочным химическим и электрохимическим реакциям, обладают широким температурным интервалом жидкого состояния ($t_{пл} < -40$°С), относительно недороги и безопасны в обращении. Электролит должен содержать минимальное количество воды и других вредных примесей.

Разрядная реакция литиевого анода сводится к ионизации лития: $Li \rightarrow Li^+ + e^-$. Стандартный электродный потенциал чистого лития в литийсодержащем электролите на основе, например, пропиленкарбоната составляет —2,89 В. В реальном элементе поверхность литиевого электрода всегда закрыта сложной по составу фазовой пленкой из продуктов взаимодействия лития с солью, растворителем и примесями. Ее наличие оказывает значительное влияние как на величину равновесного потенциала, так и на кинетические закономерности электрода.

Благодаря именно защитной пленке электродная поверхность поддерживает стационарное состояние и предохраняет анод от саморазряда, а ее катионная проводимость сохраняет способность лития к растворению с высокой скоростью (до 5 кА/м^2).

В качестве катодного активного вещества успешно используют твердые окислители — оксиды (MnO_2, CuO и V_2O_5), сульфиды (CuS и FeS), некоторые соли. Катодные реакции протекают по такому же твердофазному механизму, как и в водных растворах; роль протона выполняет катион лития, имеющий малый ионный радиус ($7{,}8 \cdot 10^{-2}$ нм) и относительно высокий коэффициент диффузии. Например, разряд оксидномарганцевого

катода описывается уравнением, аналогичным (4.2):

$$MnO_2 + x\text{Li}^+ + xe^- \rightarrow MnOOLi_x$$

Особое место среди катодных материалов занимает полифторуглерод $(CF_x)_n$, получаемый фторированием графита и имеющий высокую энергоемкость. Катодная реакция сводится к восстановлению распределенного в решетке графита фтора до фторида по уравнению

$$(CF_x)_n + nxe^- \rightarrow C_n + nxF^-$$

и протекает при плотности тока до 100 А/м² и приемлемой величине поляризации. Скорость катодного восстановления оксидов и сульфидов лимитируется диффузионными ограничениями в твердой фазе и, как правило, не превышает 10 А/м². Поэтому они рассчитаны на разряд длительными режимами током I_{100} и меньше.

Высшей энергетической эффективностью обладают жидкие неорганические окислители тионилхлорид и растворенный в АДР диоксид серы. Они имеют достаточно высокую теоретическую удельную емкость (0,45 и 0,42 А·ч/г соответственно) и восстанавливаются со значительно бо́льшей по сравнению с твердыми окислителями скоростью. Электролит, состоящий из растворенных в смеси ацетонитрила с пропиленкарбонатом диоксида серы (соотношение масс 1 : 2) и бромида лития, обладает высокой удельной электрической проводимостью: 5,8 См/м при 50°С и 2,4 См/м при —50°С. Столь слабая зависимость проводимости раствора от температуры в сочетании с низкой вязкостью позволяет реализовать при разряде широкий интервал температуры от +70 до —60°С при токах разряда до I_{10} и выше.

Тионилхлорид обеспечивает рекордно высокую удельную энергию литиевого элемента. Обладая достаточно большой удельной емкостью, он является одновременно катодным активным веществом и растворителем, что сводит массу избыточного электролита к минимуму.

Катодные реакции с участием жидких окислителей протекают по уравнениям:

$$2SO_2 + 2\text{Li}^+ + 2e^- \rightarrow Li_2S_2O_4$$

$$2SOCl_2 + 4\text{Li}^+ + 4e^- \rightarrow 4\text{LiCl} + SO_2 + S$$

Образующиеся при разряде нерастворимые соли дитионита и хлорида лития выпадают в осадок и посте-

пенно пассивируют катод. Поэтому электродиая поверхность пористого катода должна быть чрезвычайно развитой, для этого в состав углеродной композиции вводят сажу.

В элементах с жидкими окислителями наблюдается очень низкий саморазряд лития, несмотря на очевидную термодинамическую нестабильность систем $Li—SO_2$ и $Li—SOCl_2$. Кинетическим стабилизнрующим фактором служит наличие пассивирующей пленки, которая возникает на поверхности лития в момент контакта с окружающей средой. Пленка образуется за счет энергичного взаимодействия как с окислителем, так н с активными примесями в электролите, например с водой. После формирования достаточно компактной неявно кристаллической первичной пленки толщиной порядка десятков нанометров скорость окислительно-восстановительного процесса падает, приближаясь к нулю. Так, при взаимодействии лития с диоксидом серы или тионилхлоридом защитная пленка в основном состоит из дитионита нли хлорида лития. Поскольку пленка имеет катионную проводимость, являясь ионным полупроводником, она не препятствует ионизации лития, хотя и лимитирует скорость разряда. В периоды токовых пауз защитный слой медленно утолщается из-за образования вторичной пассивирующей пленки, состоящей преимущественно из непроводящих кристаллов. Электрическая проводимость вторичной пленки обусловлена ее пористостью и ухудшается во времени по мере уплотнения н увеличения толщины. Поэтому в начальный период разряда из-за наличия переменной омической составляющей наблюдается временное снижение электродного потенциала литиевого анода.

Устройство и характеристики литиевых элементов. В литиевых элементах (ЛЭ) используют компактный литий в виде полосы или фольги, реже встречается пастированная активная масса, нанесенная на металлическую сетку. Катод — пористый, на основе углеродных материалов. В элементах с жидким окислителем применяют тонкие гибкие катоды, представляющие собой металлическую сетку, на которую напрессована смесь графита с сажей и связующнм (полипропилен или фторопласт); эффективность электрода определяется оптимальным соотношением электрокаталитической активности, электрической проводимости, прочности и других свойств.

Зарубежные фирмы выпускают литиевые герметичные элементы в двух вариантах: цилиндрические и дисковые. Их диаметр составляет от 14,5 до 42 мм, высота — от 1,6 до 140 мм. Изготовляются также плоские гибкие элементы толщиной 1,6 мм.

Дисковые ЛЭ по устройству близки дисковым СЦ или РЦ элементам, цилиндрические же имеют отличительные особенности (рис. 4.14). Фольговый анод *5*, гибкий катод *6* и сепаратор из полипропилена *7*, плотно свернутые спирально в рулон, помещены в стальном никелированном корпусе *1*. Анод соединен токоотводом с корпусом, катод — с гермовыводом в крышке *2*, имеющим стеклянный изолятор. Герметизация элемента производится электронно-лучевой сваркой крышки *3* с корпусом. На крышке для исключения взрыва имеется клапан *4* для стравливания избыточного давления, которое может возникнуть при нарушении правил эксплуатации или хранения, например в случае переполюсовки элемента. Разработаны цилиндрические ЛЭ с соосным расположением электродов. Они более просты в изготовлении и рассчитаны на длительный разряд при малой плотности тока.

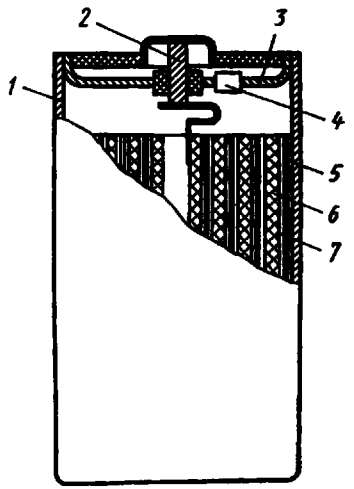


Рис. 4.14. Устройство цилиндрического элемента системы «литий — диоксид серы»:

1 — корпус; *2* — гермовывод; *3* — крышка; *4* — клапан; *5* — отрицательный электрод; *6* — положительный электрод; *7* — сепаратор

К наиболее удачным относят систему $Li|LiBr|SO_2$. Ряд зарубежных фирм выпускает элементы и батареи емкостью от 0,5 до 30 А·ч на токи разряда от 0,5 до 0,0001 $C_{ном}$ и ниже. Растворителем служит смесь ацетонитрила с пропиленкарбонатом, в качестве электролита наряду с LiBr используют $LiAlCl_4$, $LiClO_4$, $LiBF_4$.

Элементы $Li—SO_2$ обладают некоторым преимуществом. Разрядные характеристики отличаются стабильностью почти на всем протяжении разряда и при комнатной температуре лежат на уровне от 2,7 В при токе

I_{10} до 2,9 В при токе I_{1000}. Удельная энергия элемента при этом достигает 340 Вт·ч/кг. Например, цилиидрический элемент 373 (*R*20 по стандарту МЭК, см. табл. 4.1) при иомииальной емкости 10 А·ч (I_{30}) и массе 94 г имеет удельную энергию 300 Вт·ч/кг. Стабильиость напряжеиия сохраияется при снижеиии температуры до —50°С. Элементы работоспособны в интервале температуры от —60 до +70°С, причем при температуре от —30 до +60°С и токе I_{200} и ииже емкость мало зависит от температуры, а при 20—30°С в пределах I_{10}—I_{1000} емкость почти ие зависит от тока разряда (рнс. 4.15). Подобиые результаты имеют большую практическую цеииость и иедостижимы для источнников тока других систем.

Срок хранеиия ЛЭ достигает 10 лет. За этот период потеря емкости при 20°С составляет около 10% от иомииальиой. При температуре 70°С саморазряд за полгода колеблется от 12 до 35%. По-видимому, такой разброс связан с явлением утечки диоксида серы, которая составляет одну из технологических проблем производства источников тока этого типа.

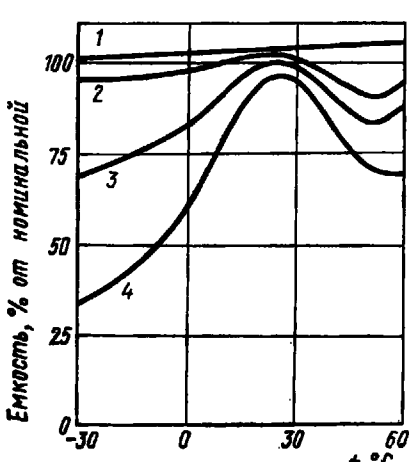


Рис. 4.15. Влияние температуры иа емкость элемеита 373 системы «литий — диоксид серы» при токах разряда:
1 — 0,001 $C_{ном}$; *2* — 0,05 $C_{ном}$; *3* — 0,025 $C_{ном}$; *4* — 0,1 $C_{ном}$

Элементы с диоксидом серы имеют и недостатки. Так, после продолжительного хранения, особенно при повышенной температуре, в первые секунды и минуты разряда наблюдается понижение напряжения, связанное с наличием на поверхности анода пассивирующей пленки. Приходится считаться и с тем, что элементы работают под давлением, соответствующим парциальному давлению диоксида серы при заданной исходной концентрации вещества в растворе, что составляет 0,3 МПа при 20 °С и 1,5 МПа при 70 °С. В хо-

де разряда по мере расходования SO_2 давление падает, тем не менее технические требования к узлу герметизации элемента исключительно велики, особенно с учетом многолетнего срока службы. Производство элементов требует применения новейших и дорогостоящих технологических приемов, таких, как электронно-лучевая сварка, сборка в инертной среде и др. Поэтому стоимость этих элементов высока.

Определенные достоинства имеют и другие элементы с литиевым анодом, хотя по масштабам производства в силу различных причин они уступают элементу, рассмотренному ранее.

Элементы системы $Li|LiAlCl_4|SOCl_2$ устроены аналогично элементам с SO_2 и обладают непревзойденной удельной энергией, превышающей 600 Вт·ч/кг. Этому способствует высокое разрядное напряжение, низкие электрохимические эквивалеиты активных веществ, а также совмещение в тионилхлориде функций окислителя и растворителя.

Так, элемент 373 на основе этой системы при разряде током 30 мА (20 °С) имеет емкость более 16 А·ч и при среднем напряжении 3,4 В — удельную энергию ~630 Вт·ч/кг.

Элементы $Li—SOCl_2$ имеют стабильную разрядную характеристику на уровне 3,2—3,5 В в зависимости от токовой нагрузки (I_{10}—I_{1000}). Они работоспособны в интервале температуры от —70 до +70°С, что связано с широкой температурной зоной (от —105 до +80°С) жидкого состояния тионилхлорида. Элементы в исходном состоянии не имеют избыточного давления, что позволяет, во-первых, отказаться от клапана, усложняющего конструкцию, во-вторых, разрабатывать и выпускать источники тока колоссальной емкости. Так, фирма Honeywell предлагает элементы емкостью 17 000 А·ч; при разряде одного такого элемента массой 91 кг и объемом 0,05 м³ вырабатывается более 50 кВт·ч электроэнергии.

Серьезным недостатком элемента является высокая химическая активность тионилхлорида по отношению к металлам и неметаллам. Это обстоятельство создает трудности при выборе конструкционных материалов. Металлические детали изготовляют из никеля и легированной стали, изолирующие прокладки — из стекла и фторопласта, сепаратором служит стеклоткань. Дополнительные осложнения связаны с токсичностью тионил-

хлорида. В целом источники тока Li—$SOCl_2$ относятся к наиболее перспективным.

В отличие от элементов с жидкими окислителями элемеиты Li—MnO_2, Li—V_2O_5, Li—CuS и другие имеют более высокое внутреииее сопротивление и значительиые поляризациониые потери напряжения, поэтому они работоспособны при длительиых режимах разряда и температуре не ниже —20°С. Из них самым дешевым является элемент на основе электродной пары литий — диоксид марганца, в котором используется в качестве растворителя полипропиленкарбонат или γ-бутиролактон.

В ряде стран выпускают малогабаритные дисковые и цилиндрические элементы Li—MnO_2 емкостью от 0,03 до 1,4 А·ч, массой от 0,8 до 14 г. Фактическая продолжительность разряда в зависимости от назначения составляет от 20 ч до 5 лет, температурный интервал — от —20 до +50°С. Потенциал диоксида марганца в начале разряда высок, поэтому на элементах не наблюдается начальная задержка напряжения, в целом же разрядная характеристика менее стабильна, чем других ЛЭ. Удельная энергия зависит от размера элемента и режима разряда и лежит в пределах от 120 до 225 Вт·ч/кг (400—610 Вт·ч/дм²). Саморазряд составляет 2—3% в год и поэтому срок хранеиия элементов превышает 6 лет.

Малогабаритные элементы рулонной конструкции на осиове электрохимической системы $Li|LiBF_4|(CF_x)_n$ были разработаиы японской фирмой Matsuchita и получили известность в 1970-е годы благодаря высоким удельным характеристикам, достигавшим 300 Вт·ч/кг. Элементы имели напряжение 2,6—2,3 В при токе разряда 0,01 $C_{ном}$ и ниже. В дальнейшем примеиение в качестве электролита перхлората лития в пропиленкарбонате, а также изменеиие технологии и состава активной массы позволило резко увеличить коэффициент использования полифторуглерода и, как следствие, достигнуть удельной энергии в пределах 320—470 Вт·ч/кг. К иедостаткам этих элементов следует отнести их высокую стоимость и недостаточную технологичиость. Электрохимические свойства положительиого электрода в большой степени зависят от технологических параметров, это относится прежде всего к условиям синтеза полифторуглерода.

Заслуживают внимания элементы литий-сульфид же-

леза, которые имеют иоминальное напряжение 1,5 В и таким образом могут заменять серебряно-цинковые или ртутно-цинковые элементы. Они отличаются длительным сроком службы и имеют хорошие низкотемпературные характеристики.

Сравнительная оцеика литиевых элемеитов. В ряду иаиболее важных характеристик показательной является величина удельной энергии. Удельные характеристики литиевых элементов, как и любых других, зависят от размера, конструкции, режима разряда, срока хранения. В табл. 4.3 приведены практически достигнутые

Таблица 4.3. Некоторые параметры литиевых элементов по сравнению с СЦ и РЦ элементами (20 °С)

Электрохимическая система	Растворитель	Напряжение, В		Теоретическая удельная энергия, Вт·ч/кг	Практическая достигнутая удельная энергия	
		ЭДС	$U_{ср}$		Вт·ч/кг	Вт·ч/дм³
$Li\|LiAlCl_4\|SOCl_2$	Тиоиилхлорид	3,7	3,3	1510	660	1100
$Li\|LiClO_4\|(CF_x)_n$	Пропиленкарбонат	4,5	2,5	2190 при $x=1$	470	620
$Li\|LiBr\|SO_2$	Ацетонитрил+пропиленкарбонат	2,9	2,7	1090	340	560
$Li\|LiClO_4\|MnO_2$	Пропиленкарбонат	4,0	2,9	1140	225	610
$Li\|LiClO_4\|CuS$	Тетрагидрофуран+дметоксиэтан	2,15	1,7	1050	195	410
$Zn\|KOH\|Ag_2O$	Вода	1,60	1,55	288	110	250
$Zn\|KOH\|HgO$	»	1,35	1,25	257	110	450

значения удельной энергии, полученные в наиболее благоприятиых условиях разряда ЛЭ в порядке убывания. Среди представленных элементов значительное преимущество имеет элемент с тионилхлоридом. Следует отметить, что по мере повышеиия токовой нагрузки и снижения температуры удельная энергия элемента с полифторуглеродом становится более низкой, чем элемеита с диоксидом серы. Из данных табл. 4.4 видно превосходство электрических характеристик литиевых элементов по сравнеиию с лучшими элементами с водным электролитом.

По данным рис. 4.16, более высокая стабильность разрядного напряжения наблюдается у элементов с жидким окислителем, достаточно стабильна и разрядная кривая полифторуглероднолитиевого элемента. Почти все литиевые элементы имеют напряжение выше 1,5—1,2 В и не обладают поэтому взаимозаменяемостью с СЦ, РЦ и другими цинковыми элементами. Это обстоятельство оказывает отрицательное влияние на конъюнктуру ЛЭ.

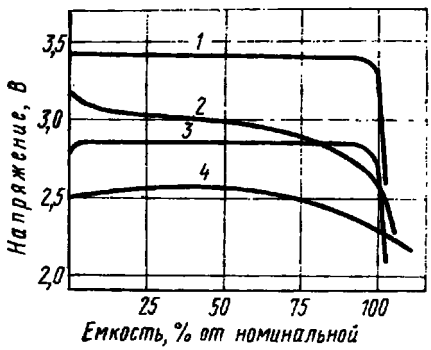


Рис. 4.16. Сравнительные разрядные характеристики литиевых элементов с апротонным электролитом:
1 — литий-тионилхлорид; *2* — литий-диоксид марганца; *3* — литий-диоксид серы; *4* — литий-полифторуглерод

Температурный интервал ЛЭ с твердым окислителем не опускается ниже —20 °С; элементы с жидким окислителем работоспособны вплоть до —60 °С. Столь глубокая морозостойкость как новое эксплуатационное качество ХИТ повышает интерес к элементам этого типа.

Срок хранения литиевых элементов не имеет однозначной оценки, здесь многое зависит от технического уровня производства конкретных источников тока. У лучших образцов срок хранения 5—10 лет, а для дискового элемента системы $Li|LiAsF_6|V_2O_5$ с метилформиатом в качестве растворителя срок хранения прогнозируется более 20 лет.

С точки зрения надежности литиевые элементы оцениваются высоко, среди них предпочтительнее, по-видимому, элементы твердым окислителем, работающие без избыточного давления.

Общий недостаток литиевых источников тока — их высокая стоимость, связанная отчасти со сложной многооперационной технологией, основанной на новейших научно-технических достижениях. Однако по ряду причин они экономичнее, чем щелочные цинковые элементы. Так, сокращаются эксплуатационные расходы, связанные с заменой ХИТ или их термостатированием, что

особенно важно для аппаратуры, используемой в удаленных местах или в зоиах с иизкой температурой. Высокий экономический эффект создается за счет увеличения ресурса работы аппаратуры на космических, подводиых и других объектах, на которых замеиа источников питания иевозможиа. Если сравнить стоимость электроэиергии, выработаиной первичными источниками тока различиых систем, то окажется, что ЛЭ имеют большое преимущество перед РЦ и особенно СЦ элемеитами, образуя следующий ряд в порядке возрастаиия стоимости 1 Вт·ч:

$$Li—SOCl_2 < Li—MnO_2 < Li—SO_2 < Li-(CF_x)_n < Zn- \\ -HgO < Zn-Ag_2O$$

В 1980-х годах большим спросом пользовались элемеиты $Li—SO_2$, отличающиеся универсальностью характеристик. Видимо, в ближайшем будущем по мере промышлеииого освоеиия с иими будут успешио коикурировать элементы с тионилхлоридом. В иовых изделиях и объектах ЛЭ с твердым окислителем постепеино замеияют цииковые элементы с щелочным электролитом. Все чаще ЛЭ иаходятся вне коикуреиции прн использоваиии в системах защиты памяти ЭВМ, в электроиных системах охраиной сигнализации, служат блоками питаиия микропроцессоров, все шире примеияются в разиообразиых портативных устройствах. Литиевые батареи успешио используют для эиергопитаиия, кардиостимуляторов, а также в воеиной технике. Перспективность источиików тока с апротоиными растворителями несомиеина.

Глава 5

РЕЗЕРВНЫЕ БАТАРЕИ

Резервиые, или активируемые, химические источиики тока представляют собой батареи первичных элементов, в которых электроды в период хранеиия ие контактируют с жидким электролитом и приводятся в рабочее состояиие (активируются) непосредствеино перед разрядом. В резервиых батареях сочетаются миоголетиий срок хранеиия с иитеисивным разрядом, при котором вся емкость элемеита реализуется за время от секуид до ие-

скольких часов. Кратковременность работы позволяет использовать энергоемкие системы, обладающие высоким саморазрядом. Своеобразна и конструкция элементов, в которых для снижения диффузионных ограничений применяют гладкие электроды и в отдельных случаях циркуляцию электролита.

Согласно классификации (см. схему 2.1) активируемые источники тока делят на водоактивируемые, ампульные и тепловые резервные батареи. Самую многочисленную группу образуют водоактивируемые батареи. Их широко применяют в метеорологической, океанографической аппаратуре. Они имеют простое устройство, отиосительно низкую стоимость и наиболее безотказны в работе. Ампульные и тепловые батареи отличаются высокой удельной мощностью, работоспособностью в самых разнообразных условиях эксплуатации, но имеют более сложную конструкцию и высокую стоимость. Основная область их применения — космическая и военная техника.

5.1. Водоактивируемые батареи*

В водоактивируемых батареях электролитом служит природная вода, как пресная, так и соленая (морская). Преимущество такого электролита — доступность и неагрессивность, иедостаток — невысокая электрическая проводимость. Первые водоактивируемые батареи, в которых использовалась система магний — хлорид серебра, появились в США (1943).

Батареи этого типа рассчитаны преимущественно на средние режимы разряда и обладают сравнительно невысоким для активируемых элемеитов саморазрядом, что объясняется умеренной электрохимической активностью примеияемых систем. В качестве анода обычно используют магииевые сплавы. Катодным материалом чаще служит одиа из хлоридиых солей — CuCl, AgCl или $PbCl_2$; применяют также компактиый диоксид свинца.

Вопросы теории. Типичным представителем группы водоактивируемых источников тока является элемент Mg|NaCl|CuCl, на примере которого рассмотрим основиые закономериости разряда и саморазряда.

---

* Использованы материалы Ю. П. Храиилоаа.

Токообразующая анодная реакция сводится к ионизации магния:

$$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^- \qquad E^0 = -2{,}37\text{В} \qquad (5.1)$$

В условиях окружающей среды магний находится в пассивном состоянии, реакция (5.1) становится возможной при частичном разрушении пассивирующей пленки под действием хлорид-ионов. Депассивация по мере роста тока усиливается.

Поскольку при разряде поверхность магния переходит в активное состояние, реализуется гальванический короткозамкнутый элемент магний — вода при разности стандартных электродных потенциалов более 1,5 В (значение E^0 для водородного электрода при pH 7 составляет —0,41 В и при pH 14,0 —0,83 В). В результате на электродной поверхности одновременно с разрядом протекает саморазряд магния, который суммируется из двух сопряженных реакций: анодного растворения магния и катодного восстановления воды до водорода:

$$Mg + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2 \qquad (5.2)$$

С ростом тока скорость саморазряда увеличивается. Это явление, названное *отрицательным разностным эффектом* (или *дифференц-эффектом*), имеет серьезные последствия. Во-первых, анодный стационарный потенциал магния оказывается компромиссным по отношению к равновесным потенциалам ионизации магния и восстановления водорода и поэтому значительно ниже ожидаемого (в морской воде около —1,4 В). Для смещения компромиссного потенциала в отрицательную сторону необходимо так модифицировать поверхность магния, чтобы уменьшилось перенапряжение реакции (5.1) или увеличилось перенапряжение восстановления водорода. Такую модификацию можно достигнуть легированием магния металлами, имеющими высокое перенапряжение выделения водорода (Pb, Tl, Hg и др.), или амальгамированием поверхности магния. Во-вторых, по этой причине даже в самых благоприятных условиях разряда коэффициент использования магния не превышает 65%. В-третьих, происходит энергичное выделение теплоты, образующейся непосредственно при разряде, и теплоты, в которую переходит изменение химической энергии по реакции (5.2). Повышение температуры ускоряет саморазряд.

Однако благодаря саморазогреву водоактивируемые источники тока можно эксплуатировать при температуре окружающей атмосферы до —55°С.

В целом явление отрицательного разностного эффекта не позволяет реализовать высокие энергетические возможности, заложенные в магнии как анодном материале.

Процесс электровосстановления хлоридных катодов протекает через стадию предварительного растворения активного вещества в хлоридном электролите, т. е. по механизму растворение — диффузия. Например, разряд катода медно-магниевого элемента происходит по схеме

$$CuCl + Cl^- \rightarrow CuCl_2^- \text{ (стадия растворения)}$$

$$CuCl_2^- + e^- \rightarrow Cu + 2Cl^- \quad E^0 = 0{,}137\text{В (стадии разряда)} \qquad (5.3)$$

Аналогичным образом в процессе разряда участвуют анионы $CuCl_3^{2-}$. Бестоковые потенциалы хлоридных катодов являются равновесными, при разряде смещение потенциала в отрицательную сторону невелико. По мере разряда концентрация хлорид-ионов растет, при этом катодный потенциал по уравнению Нернста несколько снижается, но активизируется работа магниевого анода.

Растворимость CuCl в хлоридном растворе, более высокая, чем AgCl или $PbCl_2$, заметно увеличивается с повышением концентрации хлорид-ионов. Поэтому саморазряд катода из хлорида меди достаточно ощутим особенно в морской воде, а коэффициент использования катодного материала составляет не более 70%. Потери емкости катода способствует также реакция гидролиза

$$2CuCl + H_2O \rightleftarrows Cu_2O + 2HCl$$

с образованием электрохимически инертного оксида меди (I), хотя с ростом концентрации Cl^--ионов гидролиз замедляется.

Негативные явления вызывает контактное восстановление меди на поверхности магниевого анода. Образующиеся медные микрокатоды усиливают разностный эффект, повышая скорость реакции (5.2); возрастает опасность появления медных мостиков, приводящих к короткому замыканию и преждевременному прекращению разряда.

Токообразующий процесс в элементах с катодами на

основе хлоридов меди, свинца и серебра описывается следующими суммариыми уравнениями:

$$Mg + 2CuCl \rightarrow 2Cu + MgCl_2$$
$$Mg + PbCl_2 \rightarrow Pb + MgCl_2$$
$$Mg + 2AgCl \rightarrow 2Ag + MgCl_2$$

Разряд элемеита системы $Mg|NaCl|PbO_2$ проходит аиалогичио с той особеииостью, что разряд положительного электрода сопровождается подщелачиваиием нейтральиого прикатодного слоя согласио реакции

$$PbO_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow PbO + 2OH^- \qquad E^0 = 0{,}247\text{В}$$

Сдвиг pH приводит к заметиому сиижеиию катодного потенциала и соответственно падению напряжеиия на элемеите на иачальной стадии разряда. Суммарное стехиометрическое уравиение электродиых реакций:

$$Mg + PbO_2 + H_2O \rightarrow PbO + Mg(OH)_2$$

Снижение температуры до °С и повышеиие тока разряда приводят к пассивации катода из-за образоваиия на электродной поверхиости оксида свинца иестехиометрического состава $PbO_{1,13} \cdot 0{,}4H_2O$.

Устройство и характеристики. Водоактивируемые источиики тока оформляются в виде батарей, собраиых с примеиением биполяриых электродов, либо последовательиой сборкой относительно тоиких моиополяриых элемеитов. Это позволяет уменьшить объем источника тока иа едииицу отдаваемой эиергии. Недостаком биполяриых высоковольтных батарей является наличие утечки тока, возиикающей при последовательиом соединении большого числа элемеитов, находящихся в общем объеме электролита. Вследствие отиосительио иевысокой электрической проводимости морской воды (от 2,9 См/м при 0°С до 5,85 См/м при 30°С, что иа порядок ниже, чем у растворов кислот и щелочей, примеияемых в аккумуляторах) потери емкости из-за утечки тока в водоактивируемых ХИТ иевелики.

Отрицательный электрод представляет собой тоикий лист или пластину из сплава магиия. Обычио примеияют деформируемые магииевые сплавы МА-8 (1,5—2,5 % Mn и 0,15—0,25 % Ce) или МА-2 (3—4 % Al, 0,2—0,8 % Zn, 0,15—0,5 % Mn). Катоды из хлоридов серебра, меди (I), свиица изготовляют методами прессоваиия, иамазки, прокатки или литья, а также протяжки каркасной сетки через расплав активной массы. Существуют методы изготовления катодов электрохимическим или

химическим путем, например окислением серебра до AgCl анодным током или сухим хлором при высокой температуре. В состав активной массы кроме хлорида вводят электропроводящие, связующие и другие добавки.

В водоактивируемых батареях «Дымок» с катодами на основе диоксида свинца используют только монополярные элементы. Катод изготовляют электроосаждением компактного слоя PbO_2 из раствора нитрата свинца на каркас из пассивированной стали.

В батареях небольшой мощности с длительным временем разряда используют пористые сепараторы из ткани, волокна, некоторых сортов бумаги (алигинна), которые служат также и для удержания электролита, препятствуя его испарению, например, при работе в условиях вакуума на больших высотах (метеорологические радиозонды). В батареях большой мощности обычно применяют проточный электролит, и в них сепараторы выполняют лишь функцию фиксатора межэлектродного расстояния. Ими могут быть запрессованные в активный материал стеклянные или пластмассовые шарики либо волокна из синтетических материалов, расположенные по направлению потока электролита.

Соединение элементов в батарею осуществляется проволочными или фольговыми токоотводами. В биполярных батареях для этого используют электропроводящий слой из смеси графита и бутилкаучука, нанесенного прокаткой на магний или сшивку из медной проволоки, скрепляющую магниевый анод и токопроводящий каркас медно-хлоридного катода (в последнем случае электроды разделены полиэтиленовой пленкой).

Блок электродов размещают в негерметичном корпусе с отверстиями или щелями для заполнения батарей водой, или вообще без дна. Вода начинает поступать, как правило, снизу или сбоку немедленно после погружения батареи, которая через некоторое время приходит в рабочее состояние. Отрезок времени, необходимый для приведения батареи в рабочее состояние, называют *временем активации,* при этом достигается заданное напряжение при включенной токовой нагрузке.

Понятие «активация источника тока» включает в себя ряд последовательно-параллельных стадий: заполнение внутреннего объема батареи водой, пропитку сепаратора электролитом, депассивацию магниевого анода, активацию хлоридного или оксидного катода, обо-

гащение электролита в межэлектродиом зазоре хлорид-ионами. Последняя стадия особенио важиа в тех случаях, когда батарею активируют пресной водой, обладающей слабой электрической проводимостью и не содержащей активатор — хлорид-ионы. Активация батареи пресной водой становится возможной благодаря тому, что бумажные сепараторы предварительно пропитывают (с последующим высушиваиием) раствором хлорида калия. Таким образом, обогащение электролита хлорид-ионами происходит прежде всего в результате растворения соли, содержащейся в сепараторе, и только затем — по реакции (5.3). Поэтому время активации существенно зависит от температуры и исходного состава (солености) воды. Так, медно-магииевая батарея «Маячок» активируется за время от 30 мин (пресиая вода при 4°С) до 3 мин (морская вода при 30°С).

Режимы разряда водоактивируемых батарей нестабильны и лежат в интервале тока от I_{10} до I_1 при температуре от —1 до +50°С. Разрядиое напряжение элементов из-за разностного эффекта гораздо ниже, чем ЭДС (табл. 5.1).

Таблица 5.1. Значения ЭДС и разрядиого напряженни водоактивированных элементов

Система	ЭДС, В	U, В
Mg|NaCl|AgCl	2,59	1,6—1,3
Mg|NaCl|CuCl	2,51	1,5—1,2
Mg|NaCl|$PbCl_2$	2,10	1,0—0,8
Mg|NaCl|PbO_2	2,62	1,6—1,3

Типичные разрядные характеристики для батарей «Маячок-2» и «Дымок», состоящих из двух элементов, представлены на рис. 5.1. Характерным является постепенное повышение напряжения иа стадии активации батареи с хлоридным катодом (кривые *3* и *4*) и, наоборот, снижение напряжения в начале разряда батареи с оксидным катодом (кривые *1* и *2*). Причины этих особеиностей были обсуждеиы ранее. На рисунке демонстрируется также влияние температуры и солености электролита на напряжение и емкость.

Теоретически сухозаряженные элементы водоактивируемых батарей могут храииться неограниченно долго.

В действительности хлоридные катоды взаимодействуют с влажным воздухом и постепенно снижают электрохимическую активность. Наименее устойчив хлорид меди (I), окисляющийся до малоактивного гидроксихлорида меди по реакции

$$2CuCl + 2H_2O + {}^1/_2O_2 \rightarrow Cu_2(OH)_3Cl + HCl$$

Поэтому батареи системы Mg—CuCl хранят в герметичной упаковке. Окисление CuCl замедляется в присутствии таких восстановителей, как $SnCl_2$, декстрин, глюкоза, гидрохинон, которые вводят в активную массу положительного электрода.

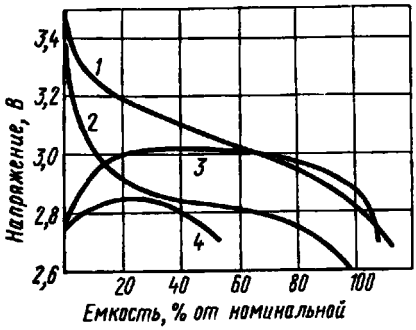


Рис. 5.1. Разрядные характеристики водоактивируемых батарей «Дымок» *(1, 2)* и «Маячок» *(3, 4)*: активация соленой водой при 30 °С *(1, 3)* и пресной при 1 °С *(2, 4)*

Наилучшей устойчивостью на воздухе обладает хлорид свинца, однако батареи системы Mg—$PbCl_2$ имеют более низкие удельные характеристики, что ограничивает их применение.

Высокие удельная энергия (до 120 Вт·ч/кг) и удельная мощность (до 1200 Вт/кг) характерны для батарей системы Mg—AgCl, которые могут полностью разряжаться за отрезок времени от десятков секунд до 500 ч. Из-за дефицитности и высокой стоимости серебра серебряно-магниевые батареи применяют только в ответственных изделиях, например для энергопитания торпед, мин, акустических буев.

5.2. Ампульные батареи

Потребность в источниках тока, которые сочетали бы в себе многолетний срок хранения с постоянной готовностью к разряду форсированным режимом, привела к разработке ампульных батарей. Начиная с 1950-х годов они получили достаточно широкое распространение. В них используют активные электрохимические системы, способные обеспечить высокую удельную мощ-

ность и энергию. Кратковременность разряда позволяет пренебречь саморазрядом, скорость которого велика. Название батарей объясняется тем, что в период хранения в нерабочем состоянии электролит заключен в отдельную емкость — ампулу, которая является составной частью источника тока.

Ампульные батареи имеют много общего с водоактивируемыми источниками тока. В тех и других электродные блоки находятся в сухозаряженном состоянии; до активации они сохраняют электрическую энергию долгое время, исчисляемое годами; приводятся в рабочее состояние заполнением элементов электролитом и в залитом состоянии имеют ограниченный срок службы.

Характерной особенностью современных ампульных батарей является то, что в них используют агрессивные электролиты (как правило, концентрированные кислоты или щелочи), обладающие высокой электрической проводимостью. Заливка электролита в элементы производится под давлением. Это приводит к существенному изменению технико-эксплуатационных характеристик: приведение батареи в рабочее состояние происходит интенсивно, занимая в некоторых случаях доли секунды, с немедленным достижением максимальной мощности разряда.

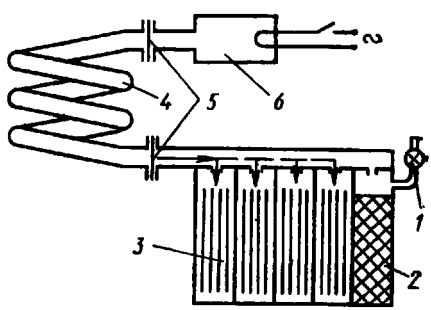


Рис. 5.2. Устройство ампульной серебряно-цинковой батареи фирмы Eagle — Picher:
1 — клапан; *2* — отстойник; *3* — блок элементов; *4* — ампула; *5* — диафрагма; *6* — генератор давления

Дистанционно активируемая ампульная батарея — сложный агрегат, в состав которого кроме блока элементов входят системы, обеспечивающие хранение электролита и подачу его в требуемый момент в элементы, вывод газообразных продуктов побочных реакций, разогрев или термостатирование электролита при пониженной температуре окружающей среды.

Устройство ампульной серебряно-цинковой батареи фирмы Eagle — Picher схематично показано на рис. 5.2. Блок элементов *3* имеет общую магистраль для подачи электролита (показано стрелкой), которая заканчива-

ется отстойником *2* с предохранительным клапаном *1*. Металлическая ампула в виде змеевика *4* перекрыта с двух сторон тонкими металлическими диафрагмами *5*. Ампула такой формы (существуют и цилиндрические ампулы) выдерживает высокое давление и имеет развитую поверхность, позволяющую при необходимости быстро разогреть электролит.

Генератор давления *6* представляет собой металлический цилиндр, в котором помещен пиропатрон с электровоспламенителем.

Для приведения батареи в рабочее состояние достаточно замкнуть цепь электровоспламенителя. Воспламенившаяся пиросмесь генерирует газ, давление в генераторе *6* резко возрастает, разрывает диафрагмы *5*, и электролит по питающей магистрали поступает из ампулы в элементы. Избыток электролита попадает в отстойник, заполненный пористым абсорбентом.

Контакт электролита с электродами не является достаточным условием приведения батареи в действие. Здесь также требуется некоторое время, необходимое для пропитки сепараторов и выведения электродов из полупассивного состояния. Но в отличие от водоактивируемых элементов активация ампульных элементов протекает форсированно, занимая от долей секунды до нескольких десятков секунд. Время активации зависит от природы активных масс и электролита, конструкции электродов и элемента, материала сепаратора, способа подачи электролита в блок элементов и др.

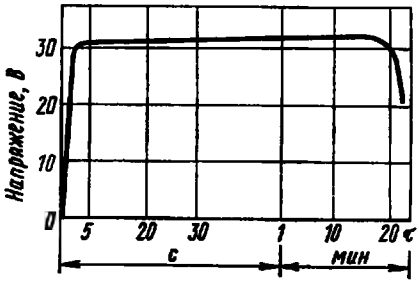


Рис. 5.3. Разрядная характеристика ампульной серебряно-цинковой батареи фирмы Eagle — Picher

Типичная разрядная характеристика ампульной серебряно-цинковой батареи фирмы Eagle—Picher показана на рис. 5.3, из которого следует, что активация батареи прошла за 2 с, а разрядное напряжение отличается стабильностью, это является характерной особенностью серебряно-цинковых источников тока. Батарея может работать в диапазоне температуры окружающей среды от —48 до +70 °С.

Различными фирмами выпускаются ампульные СЦ батареи массой от 0,14 до 400 кг, рассчитанные на продолжительность разряда от 10 с до 45 мин током в интервале до 480 А. Их удельная энергия в завнсимости от размера составляет от 11 до 66 Вт·ч/кг при удельной мощности в среднем 180—250 Вт/кг. К лучшим достижениям относятся СЦ ампульные батареи, имеющие при удельной мощностн 500 Вт/кг удельную энергию 78 Вт·ч/кг.

В батареях рассматриваемого типа наряду с серебряно-цинковой используют и другие электрохнмические системы, в табл. 5.2 приведены их некоторые характеристики.

Таблица 5.2. Электрические характеристики ампульиых батарей ряда систем

Система	Напряженне* при разряде, В	Удельные характеристики	
		Вт/кг	Вт·ч/кг
Zn|KOH|AgO	1,5—1,35	100—1000	10—80
Pb|$HClO_4$|PbO_2	1,8—1,6	до 250	20—40
Pb|HBF_4|PbO_2	1,7—1,5	100	10
Zn|H_2SO_4|PbO_2	2,3—2,1	24—500	20—70
Mg|$Mg(ClO_4)_2$|MnO_2	1,6—1,3	—	80—115

* Расчет на один элемент.

Батареи первых четырех систем активируются автоматически и предназначены для разряда короткими режимами. Их срок хранення в неактивированном состоянии достнгает 10 лет. Марганцево-магниевая батарея может приводиться в рабочее состояние вручную или автоматически и рассчитана на 10—100-часовой режим разряда. В отличие от четырех предыдущих она безопасна в эксплуатацин, поскольку применяемый в ней электролит не столь агрессивен. Рабочнй нитервал температуры лежит в пределах от —55 до +20°С, срок хранения в нерабочем состоянин от 3 до 5 лет.

Основная область применения ампульных нсточников тока с короткими режимами разряда — авиакосмическая и военная техиика, батарен с длинными режимами разряда используют в переносных радиостанциях, локационных радиомаяках и другой аппаратуре связн.

5.3. Тепловые батареи

Высокотемпературные термически активируемые источники тока, или тепловые батареи, приобрели известность в 1946 г. В их основе лежат высокоактивные электрохимические системы с расплавленным электролитом. При температуре окружающей среды электролит находится в твердом состоянии, ионной проводимостью не обладает и система сохраняет инертность неограниченно долгое время. После активации, которая продолжается 0,1—3 с и заключается в быстром разогреве до 400—600°С с целью расплавления электролита, элементы батареи переходят в рабочее состояние. Равномерный разогрев за доли секунды возможен при небольших объемах батареи, поэтому для них характерны малые размеры и масса (преимущественно в пределах от 0,04 до 3 кг). Благодаря высокой удельной электрической проводимости расплавленного электролита и малой поляризуемости электродов тепловые элементы могут разряжаться чрезвычайно интенсивно плотностью тока до 7 кА/м² (а при импульсной нагрузке — значительно больше) при напряжении выше 2 В. Оптимальная продолжительность их разряда составляет примерно от 0,5 с до 5 мин; разряд дольше 15 мин, как правило, невозможен из-за остывания батареи и затвердевания электролита.

В качестве анодного материала используют металлический кальций, реже магний. Потенциал кальциевого анода более электроотрицательный, и напряжение на кальциевом элементе на 0,6 В выше, достигая 3 В. Катодным активным веществом служат твердые окислители — оксиды V_2O_5, WO_3, хроматы кальция, свинца и др. Электролитом в большинстве случаев является эвтектическая смесь хлоридов лития и калия (61% LiCl) с температурой плавления 352°С, которая позволяет обеспечивать работоспособность батареи в температурном интервале окружающей среды от —50 до +100°С.

Лучшими характеристиками обладают тепловые источники тока системы $Ca|LiCl+KCl|CaCrO_4$. Суммарную токообразующую реакцию в первом приближении описывают уравнением

$$3Ca + 2CaCrO_4 \xrightarrow{\pm 6e^-} 5CaO + Cr_2O_3$$

При НРЦ, равном 3,2 В, рабочее напряжение элемента лежит в интервале 1,7—2,5 В. Характер разряд-

ной кривой зависит от режима разряда, а также конструкционных особенностей элемента, которые определяют время активации и запас емкости (рис. 5.4).

Различают чашечный (закрытый) и открытый варианты конструкции элемента. В традиционном варианте в плоский никелевый корпус (чашку) помещают один

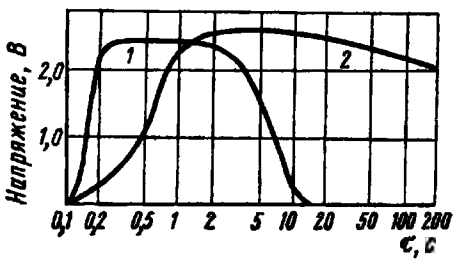


Рис. 5.4. Типичные разрядные характеристики тепловых батарей в расчете на элемент:

1 — быстроактивируемая батарея, рассчитанная на кратковременный разряд; *2* — батарея, разряжаемая номинальным режимом

анод и один или два катода, разделенные стеклотканью или асбестовой тканью, пропитанной электролитом из смеси LiCl и KCl. Корпус служит токоотводом катода. Под корпусом помещают нагреватель — диск из смеси циркония и хромата бария или другого пиротехнического состава; продукты сгорания смеси образуют изолирующую керамическую массу.

Более совершенной является открытая, или таблеточная, конструкция, не имеющая индивидуального корпуса. Такой элемент состоит из комбинации чередующихся тонких таблеток анод — электролит — катод — нагреватель. Часто применяют тонкие диски из смеси окислителя, электролита и связующего (тонкодисперсного кремнезема или каолина), которые прижаты к анодам. Элемент ограничен плоскими никелевыми токоотводами и имеет толщину 1—1,5 мм. Источником тепла служит пластинка, спрессованная из смеси перхлората калия и железа; после сгорания пластинка становится электропроводной, обеспечивая контакт между соседними элементами.

Тепловые батареи заключены в герметичный цилиндрический корпус с гермовводами, батареи повышенного

напряжения или повышенной мощности комплектуются из секций. Каждая секция снабжена электрическим пирозапалом для воспламенения пиросмеси, разогревающей элементы. По оси элементов имеется сквозной канал. Параметры батарей, зависящие от размеров, количества и принципа сборки элементов, различаются в широких пределах. Зарубежные фирмы выпускают батареи напряжением до 450 В. К наиболее миниатюрным относится 20-вольтовая батарея (фирма Catalist Research) диаметром 13 мм и высотой 19 мм, которая активируется за 0,01 с и способна обеспечить кратковременный разряд током 5 А. Самая крупная из тепловых батарей (фирма Eagle — Picher) при диаметре 0,18 м, высоте 0,4 м и массе 20,4 кг рассчитана на время активации 3,5 с и ток разряда до 1000 А.

Для тепловых батарей характерна высокая удельная мощность, достигающая 600 Вт/кг, однако их удельная энергия невелика (8—30 Вт·ч/кг). Это связано с невысокими коэффициентами использования активных масс и прежде всего кальциевого анода. Дальнейшее улучшение удельных характеристик связывают с применением в тепловых батареях электродной пары литий — диоксид железа. По данным фирмы MSA, в этом случае удается увеличить плотность тока при разряде почти до 20 кА/м² и соответственно повысить удельную мощность до 1500 Вт/кг; в оптимальных условиях разрядного режима достигнута удельная энергия 100 Вт·ч/кг.

Глава 6

ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Топливный элемент (ТЭ) — это химический источник тока, в котором активные вещества поступают к электродам извне по мере их расходования при непрерывном отводе продуктов разряда. Скорость поступления веществ, как и скорость отвода продуктов токообразующих реакций, пропорциональна токовой нагрузке на элемент. Запас активных материалов может быть как угодно велик, и теоретически ТЭ способен работать неограниченно долго.

6.1. Отличительные особенности

Топливный элемент, являясь, как и все первичные элементы, источником тока одиоразового разряда, характеризуется рядом особенностей. В отличие от первичных элементов электроды ТЭ не изменяют в ходе разряда свой химический состав и структуру, их назначение — обеспечивать протекание токообразующих реакций с заданной скоростью, а также служить токоотводами. Активными веществами ТЭ являются, как правило, газообразные нли жидкие восстановители (их принято иазывать топливом) и окислители, которые иаиболее удобио подавать в зоны электрохимических реакций. Разрядиое напряжение ТЭ отличается исключительной стабильностью, а электроды — малой поляризуемостью.

Первоначальная идея топливного элемента, выдвинутая известным физико-химиком В. Оствальдом (1894), заключалась в получении дешевой электроэнергии при «электрохимическом сжигании» угля. Действительно, машиниый способ получения электроэнергии по схеме паровой котел — паровая турбина — генератор тока и в наше время технически сложен и недешев. Последовательиое превращение химической энергии угля в тепловую, а затем в механнческую и в электрическую эиергии сопровождается в лучшем случае потерей 60—70% исходной энергии топлива, сто лет назад эти потери превышали 90%. Получение энергии постоянного тока безмашинным способом непосредственно из угля и кислорода воздуха сулило гигантскую экономию топлива, поскольку на начальном этапе развития ТЭ предполагался КПД превращения $\Delta H \rightarrow \Delta W$, близкий теоретическому.

Исследователи (Е. Баур, О. К. Давтян и др.) на пути к практической реализации процесса $C + O_2 \xrightarrow{\pm 4e^-} CO_2$ столкнулись с непреодолимыми трудностями. Выяснилось, что даже при температуре выше 750 °С скорости основных реакций невелики, а устранить побочные реакции, дестабилизирующие процесс, невозможно; уголь следует применять только химически чистый, коррозионная активность расплавленного электролита резко ограничивает срок службы.

К середине 1950-х годов от идеи экономичной электрохимической переработки природного топлива приш-

лось окончательно отказаться. Однако работы над источниками тока длительного действия с непрерывной подачей активных веществ, за которыми закрепилось название «топливный элемент», получили новый стимул. Исследование и техническое воплощение в реальной конструкции электродных пар водород — кислород, гидразин — пероксид водорода, метанол — кислород и других показало, что подобные источники тока обладают непревзойденным сочетанием высокой удельной энергии со значительной мощностью при непрерывном разряде 1000—5000 ч. Особое значение они приобрели как автономные источники питания для космических и подводных исследований.

В частности, топливные батареи позволили успешно реализовать американскую программу полетов на Луну, они же служат блоками питания космических кораблей многоразового использования программы «Шаттл» (США).

В последнее время повысился интерес к мощным стационарным энергетическим установкам на основе топливных элементов с использованием вторичного топлива, например водорода, получаемого паровой конверсией природного газа или газификацией угля. При этом на передний план выдвигаются требования высоких технико-экономических показателей.

Электрохимические системы, применяемые в топливных элементах, отличаются высоким термодинамическим КПД, для некоторых из них $\eta_T > 1 (dE/dT > 0)$. Например, температурный коэффициент dE/dT реакций взаимодействия гидразина с пероксидом водорода и метанола с азотной кислотой составляет 0,34 и 1,64 мВ/К, что соответствует значениям η_T, равным 1,05 и 1,83. Эффективный (фактический) КПД согласно уравнению (1.3) значительно ниже и для лучших образцов ТЭ лежит в пределах 50—75%.

В отличие от традиционных ХИТ разряд батареи топливных элементов невозможен без систем, обеспечивающих ее работоспособность. В состав электрохимического генератора (ЭХГ) кроме батареи ТЭ входят (схема 6.1) системы хранения, подготовки и подачи активных веществ, отвода теплоты и продуктов реакций, а также системы автоматического контроля и регулирования параметров, обеспечивающие управление работой ЭХГ. Поэтому при разработке ЭХГ наряду с электрохимическими проблемами приходится решать проблемы теп-

лотехники, электротехники, пневматики, гидравлики, АСУ и др.

Каждая из систем может быть достаточно сложной и материалоемкой. Масса вспомогательного оборудования зависит от устройства и мощности ЭХГ, от выб-

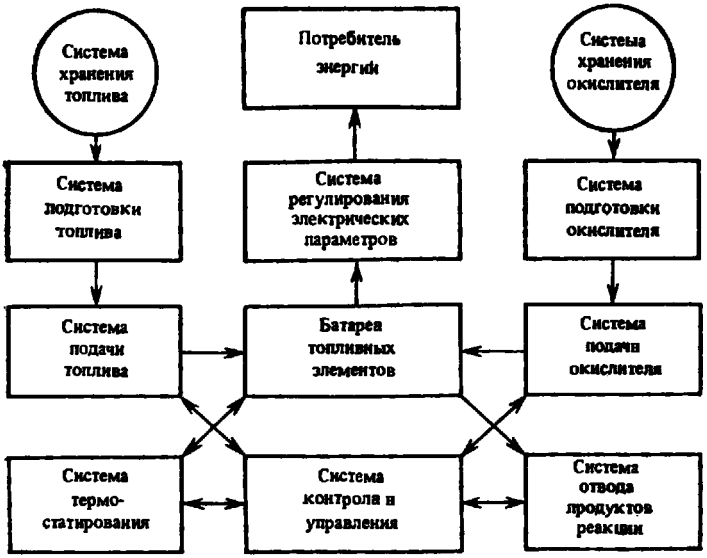


Схема 6.1. Фуикционаальная схема электрохимического генератора

ранной электрохимической системы и условий эксплуатации энергетической установки. Для разработаниых ЭХГ, мощностью 1—5 кВт масса вспомогательных систем (без учета массы топлива и окислителя) приблизительно равна массе батареи элементов. Поэтому реальные удельные электрические характеристики ЭХГ значительно ниже достигнутых на отдельных топливных элементах, комплектующих батарею.

Классификация топливных элементов в зависимости от некоторых отличительиых признаков даиа в разд. 2.5.

6.2. Условия протекания электродных процессов

В большинстве современиых ТЭ в качестве анодного материала (топлива) применяют газообразиый водород; ограиичеиное применеиие иашли также жидкие восстановители — гидразин, метаиол, этиленгликоль. Катодиым

материалом (окислителем) часто является атмосферный или чистый газообразный кислород; в отдельных случаях используют жидкий пероксид водорода, а также азотную кислоту.

Участие перечисленных газообразных и жидких веществ в токообразующих реакциях возможно лишь на электродной поверхности, обладающей электрокаталитической активностью. Чем лучше каталитические свойства электрода, тем выше скорость электрохимической реакции и больше мощность топливного элемента. Проиллюстрируем роль электрокатализа на примере работы водородного электрода.

Процесс электроокисления водорода с генерированием электронов складывается из нескольких последовательных стадий:

1) растворение газообразного водорода в электролите;

2) диффузия растворенного водорода к поверхности электрода;

3) адсорбция молекулы водорода на электродной поверхности;

4) расщепление молекулы водорода на адсорбированные атомы (адатомы);

5) разряд, т. е. ионизация адсорбированного атома с переносом электрона

$$H_{адс} + H_2O \rightarrow H_3O^+_{адс} + e^-$$

или после стадии 3

$$H_{2адс} + H_2O \rightarrow H_3O^+_{адс} + H_{адс} + e^-$$

6) десорбция иона гидроксония.

В цепочке стадий

$$H_2 \overset{1}{\rightarrow} H_{2раст} \xrightarrow{2;\,3} H_{2адс} \overset{4}{\rightarrow} 2H_{адс} \overset{5}{\rightarrow} H_3O^+_{адс} + e^- \overset{6}{\rightarrow} H_3O^+ \qquad (6.1)$$

электрокаталитические свойства электрода наиболее четко проявляются на стадиях адсорбции и атомизации и затем при переносе заряда через границу электрод — электролит (стадия *5*). Следовательно, эффективность катализатора, вводимого в состав электрода, тесно связана со строением ионного двойного слоя, зависящего от диапазона электродных потенциалов.

Высокими каталитическими свойствами обладают некоторые металлы и сплавы, оксиды, карбиды. Среди

ннх — металлы платиновой группы, серебро, карбид вольфрама. Некоторые сплавы (золото — платина, платина — палладий) характеризуются более высокой активностью, чем чистые компоненты сплава.

Для каждой конкретной реакции существуют строго индивидуальные катализаторы. Для водородного электрода в щелочном электролите лучшими являются платиновый и платино-палладиевый, а из более доступных — скелетный никель; для кислородного электрода в том же растворе — соответственно золото-платиновый и скелетное серебро. В кислотном электролите предпочтительны платина и карбид вольфрама для водородного электрода, сплав платина — иридий для кислородного электрода.

С ростом рабочей температуры происходит интенсификация электродных процессов и требования к каталитической активности электродов смягчаются: удельный расход катализаторов уменьшается, это делает возможным применение менее активных, но более дешевых катализаторов.

Чрезвычайно важны структурные характеристики и дисперсность катализатора. Так, из платиновых наиболее эффективны катализаторы на основе платиновой черни. Высокая каталитическая эффективность свойственна скелетным катализаторам, которые получают из сплавов каталитически активных металлов с неактивными алюминием, магнием, цинком. Из сплава приготовляют порошок оптимальной дисперсности, из которого затем неактивную составляющую выщелачивают. Технология приготовления скелетных катализаторов отличается сложностью, особенно если учесть, что свойства катализатора очень чувствительны к технологическим параметрам и условиям окружающей среды (например, никелевые скелетные катализаторы пирофорны). Катализатор должен обладать достаточно высокой электрической проводимостью. Жесткие требования предъявляются и к антикоррозионной стойкости катализатора, которая во многом зависит от величины бестокового потенциала, а также интервала рабочих потенциалов электрода (прежде всего это относится к катоду).

Коррозия электрода — одна из основных причин, ограничивающих ресурс работы топливного элемента. Другая причина связана с потерей каталитической активности из-за адсорбции каталити-

ческих ядов (соединений серы, мышьяка и др.). Третья причина — сокращение рабочей поверхности электрода за счет вторичных явлений (например, «промокания» электрода).

Истинная плотность тока на электродной поверхности даже в присутствии катализатора невелика. Поэтому для получения технически приемлемых токов разряда применяют пористые электроды с развитой внутренней поверхностью. Эффективность работы таких электродов зависит от того, насколько кинетически благоприятны и стабильны условия для протекания каждой из последовательных стадий токогенерирующего процесса. Характерными в этом отношении являются *газожидкостные* или *газодиффузионные* электроды кислородно-водородного топливного элемента, который получил преимущественное теоретическое и практическое развитие.

Модель газожидкостного электрода представляет собой гомопористую пластинку, обладающую электронной проводимостью, одна сторона которой граничит с электролитом, другая — с газом. Разряд адсорбированных молекул газа, таким образом, проходит в объеме электрода на границе трех фаз. Стабильность реакционной поверхности и сама возможность электрохимической реакции зависят от соотношения давления газа $p_{газ}$ и суммы капиллярного $p_к$ и гидростатического $p_г$ давления электролита. При $p_{газ} > p_к + p_г$ газ будет вытеснять электролит из пор и барботировать в раствор, при $p_{газ} < p_к + p_г$ электролит заполнит поры, произойдет промокание электрода. В обоих случаях разрядный ток будет минимальным.

Трехфазная граница раздела окажется максимальной в том случае, если для каждой из сквозных пор будет соблюдаться равенство $p_{газ} = p_к + p_г$. Однако реальный газодиффузионный электрод не является гомопористым, т. е. поры в нем не одинаковы по геометрическим параметрам. Соответственно и капиллярное давление как величина, зависящая от радиуса поры, будет различным в разных точках электрода. В результате одни поры будут заполнены электролитом частично, другие — полностью, через третьи газ будет проходить сквозь электрод. Существуют различные способы стабилизации трехфазной границы раздела на уровне максимально достижимой либо номинальной плотности тока.

Первый способ относится к гидрофильным электро-

дам и заключается в применении двойной пористости. Электрод состоит из двух слоев, имеющих различную структуру: газозапорного слоя, обращенного к электролиту, и активного слоя, обращенного к газовой камере (рис. 6.1). Запорный слой имеет мелкозернистую структуру и электрохимически неактивен, его задача — быть

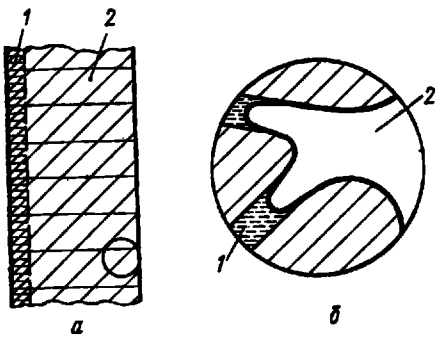


Рис. 6.1. Схема двухслойного гидрофильного газожидкостного электрода *(а)* и распределения электролита и газа в активном слое электрода *(б)*:
а — 1 — газозапорный слой; *2* — активный слой; *б — 1* — жидкостная пора; *2* — газовая пора

заполненным электролитом при любом допустимом давлении газа. Капиллярное давление связано с радиусом идеальной поры r зависимостью

$$p_к = \frac{2\sigma \cos \theta}{r},$$

где σ — поверхностное натяжение жидкости; θ — краевой угол смачивания электролитом материала электрода.

Поэтому радиус самых крупных пор запорного слоя должен отвечать условию

$$r < \frac{2\sigma \cos \theta}{p_{газ} - p_г}.$$

Активный слой изготовляют из порошкообразного катализатора методом прессования или прокатки с наполнителем. Его структура более крупнопориста и неоднородна, что определяется характером дисперсности наполнителя, который удаляется при высокотемпера-

турном спекании электрода. В результате при некотором перепаде давления более крупные поры заполняются газом; их называют газовыми в отличие от жидкостных пор, заполненных электролитом. Все жидкостные поры должны быть равномерно распределены в объеме активного слоя и соединены с электролитом вне электрода.

Электрохимическая реакция протекает преимущественно в зоне мениска жидкости в поре. Там электролит образует тонкую кольцевую пленку, сквозь которую растворенный газ быстро диффундирует к электродной поверхности (рис. 6.1). Максимальная поверхность тонкопленочной части электролита обеспечивается оптимальным соотношением газовых и жидкостных пор активного слоя электрода. При этом избыточное давление обычно не превышает 0,1 МПа.

По другому способу стабильная граница раздела фаз достигается гидрофобизацией активного слоя. Такой электрод готовят из смеси катализатора с гидрофобным веществом, например с фторопластом или полиэтиленом. Соотношение жидкостных и газовых пор зависит от соотношения дисперсности и массы компонентов смеси. Чтобы избежать просачивания электролита на газовую сторону электрода, ее покрывают тонким мелкопористым гидроводным (гидрозапорным) слоем.

Достоинство газожидкостного гидрофобизированного электрода заключается в его работоспособности при атмосферном давлении. Это позволяет использовать его в качестве положительного электрода воздушно-водородного элемента. Кроме того, активный слой такого электрода может иметь толщину 0,05 мм, т. е. на порядок меньше, чем толщина гидрофильных электродов с газозапорным слоем. Однако наличие гидрофобизатора в структуре электрода снижает его электрическую проводимость; при длительном разряде из-за постепенного ухудшения гидрофобных свойств газовые поры активного слоя постепенно заполняются электролитом, что уменьшает скорость токообразующей реакции.

Чтобы избежать затопление пор, применяют комбинированный трехслойный электрод, состоящий из активного гидрофобизированного слоя и двух тонких запорных слоев — газозапорного со стороны электролита и гидрозапорного со стороны газа. Такой электрод рассчитан на работу при повышенном давлении газа и при

длительном разряде сохраняет хорошую работоспособность.

Существует еще один способ стабилизации соотношения жидкостных и газовых пор, который сводится к применению матричного электролита. В этом случае строго ограниченный объем электролита распределяется между пористым сепаратором — матрицей и активным гидрофильным слоем, оставляя часть пор электрода незаполненной.

6.3. Кислородно-водородные топливные элементы

Наибольшее развитие получили кислородно-водородные топливные элементы и ЭХГ на их основе как наиболее энергоемкие и компактные. Предшественником кислородно-водородного ТЭ явился элемент Гроува с платиновыми электродами (см. разд. III). П. М. Спиридоновым (1941) были созданы элементы с газодиффузионными угольными электродами, способные работать при плотности тока 300 А/м². Начиная с 1950-х годов теоретические и прикладные исследования в этой области, получив широкое развитие в СССР, Англии, ФРГ, США, привели к разработке конкретных образцов ЭХГ. Современные ТЭ системы $H_2|KOH|O_2$ отличаются разнообразием конструктивных решений при сохранении единого механизма протекания токогенерирующих реакций.

При разряде щелочного ТЭ на отрицательном электроде водород окисляется с образованием воды по механизму (6.1). Суммарная реакция:

$$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^- \qquad E^0_{pH14} = -0{,}83\ В$$

Восстановление кислорода на положительном электроде протекает по реакции (4.8). Параллельно (либо как первая стадия процесса) происходит восстановление кислорода до пероксид-иона по реакции (4.9). По этой причине, а также из-за других побочных реакций (например, окисление электродной поверхности) стационарный потенциал кислородного электрода заметно ниже равновесного. Суммарная реакция разряда сводится к электросинтезу воды:

$$H_2 + {}^1/_2O_2 \xrightarrow{\pm 2e^-} H_2O$$

Разработано несколько разновидностей кислородно-водородных топливных элементов: со свободным и мат-

ричным электролитом; без диафрагмы, с капиллярной диафрагмой и с ионообменной мембраной; низкотемпературные и среднетемпературные.

Схема ТЭ с плоскопараллельными электродами и свободным объемом электролита дана на рис. 6.2, *а*, где показаны гидрофильные электроды с газозапорным слоем, однако возможно использование и гидрофобизированных электродов с гидрозапорным слоем. Водород и кислород поступают под давлением через плоские щели — газовые камеры, примыкающие к электродам. Согласно уравнению Нернста ЭДС элемента с ростом давления газов повышается.

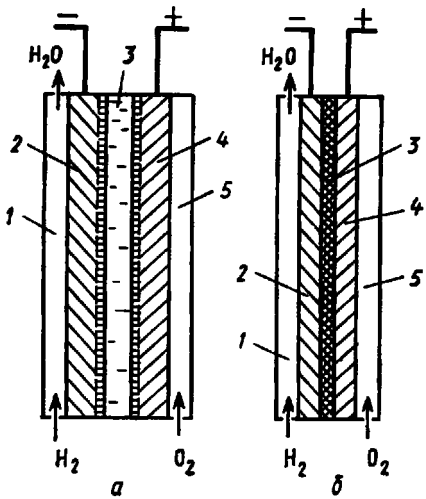


Рис. 6.2. Схема кислородно-водородного топливного элемента со свободным (*а*) и матричным (*б*) электролитом:
1 — водородная камера; *2* — водородный электрод; *3* — электролит; *4* — кислородный электрод; *5* — кислородная камера

В низкотемпературном элементе вода, образующаяся на водородном электроде, выводится с электролитом, или стекает в сборник, или отсасывается. В среднетемпературном элементе вода испаряется с поверхности электрода в поток проходящего водорода и затем регенерируется переводом в жидкую фазу. Система удаления воды обычно связана с системой удаления избыточной теплоты, осуществляющей термостатирование элемента. В некоторых типах ТЭ эти операции совмещены (однокоитурная система): например, циркулирующий электролит или водород выполняет обе функции одновременно. Имеются ТЭ, в которых удаление воды и теплоты происходит раздельно (двухконтурная система).

Топливный элемент с матричным электролитом (рис. 6.2, *б*) отличается компактностью. Электролит находится в слое мелкопористой диафрагмы, например из хризотилового асбеста. Такая диафрагма, имея толщину порядка 0,6—0,2 мм, обладает высокой электрической

проводимостью, газоиепроиицаемостью, химической инертиостью в щелочиой среде. В этих случаях используют одиослойиые тоикие гидрофильиые электроды. Строгая дозировка объема электролита препятствует затоплению газовых пор, а роль газозапориого слоя выполияет диафрагма-матрица.

Большой иитерес представляют топливиые элементы с иоиообмеииыми мембраиами, в которых иаряду с дальиейшей теиденцией к умеиьшению толщииы электродиого блока проявляется стремление упростить операцию удалеиия воды. Успешио развивается разработка ТЭ с катиоиообмеииыми мембраиами иа осиове синтетических перфторированиых полимериых смол. Такая диафрагма обладает свойствами твердого электролита, и поэтому вода как продукт разряда образует отдельиую фазу, что упрощает удалеиие ее из элемеита.

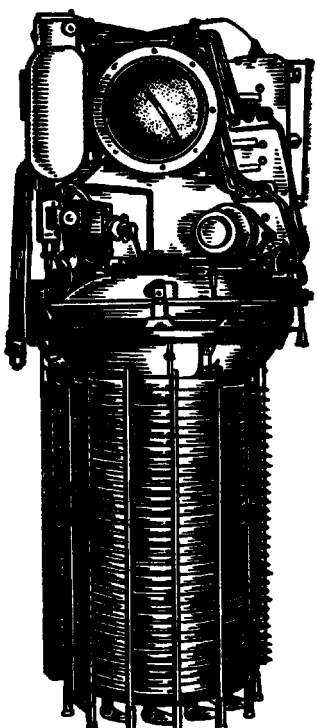


Рис. 6.3. Электрохимический генератор фирмы Pratt and Wittny для космического корабли «Аполлои»

Рассмотрим иесколько кислородио-водородиых ЭХГ, получивших иаибольшую известиость. Так, в 1950-е годы Ф. Бэкоиом (Аиглия) была разработаиа стациоиариаи батарея с двухслойными металлокерамическими иикелевыми электродами и свободиым электролитом — 30%-иым раствором КОН. Батарея мощиостью до 5 кВт работала при 200—240°С и давлении газов 2—4,5 МПа, что способствовало достижеиию высокого разрядного иапряжеиия 0,9 В иа элемеит при плотиости тока 1 кА/м² и 0,7 В при 4 кА/м². Усовершенствоваиные элемеиты Бэкоиа послужили основой ЭХГ мощиостью 1,4 кВт для космического корабля «Аполлои» (фирма Pratt and Wittny, США). Внешиий вид ЭХГ представлеи иа рис. 6.3. Условия работы элемеитов изменились: для умеиьшеиия массы источиика

тока давление газов снижено до 0,4—0,5 МПа, электролитом служит 85%-ный раствор КОН при рабочей температуре 200—260°С. В интервале плотности тока 0,25—1,0 кА/м² напряжение на элемент составляет от 1,1 до 0,9 В. Кислород и водород хранятся в сжиженном состоянии в криостатах под давлением 6,2 и 1,7 МПа соответственно и подаются в элементы после подогрева до 65°С и редуцирования давления. Во время работы ТЭ при выработке 1 кВт·ч электроэнергии образуется ~0,4 кг воды, которая используется в системах жизнеобеспечения космонавтов.

Это ставит кислородно-водородные ЭХГ вне конкуренции по сравнению с ЭХГ других систем.

Недостаток среднетемпературных батарей — невысокий ресурс работы, который до недавнего времени не превышал 2500 ч. Ресурс выше 5000 ч имеют низкотемпературные ЭХГ, в которых скорость необратимых процессов деградации материалов не так высока. Топливные батареи такого типа созданы рядом зарубежных фирм. Элементы со свободным электролитом разработаны на основе угольных электродов различной конструкции толщиной 0,5—2,0 мм. Водородный электрод (гидрофобизированный или гидрофильный) активируется платиной, кислородный — платиной, серебром или алюминиево-кобальтовым шпинельным катализатором. Положительные электроды могут работать при использовании чистого и атмосферного кислорода.

Воздушно-водородные топливные батареи более просты по устройству, имеют сокращенный ресурс работы из-за постепенного отравления катализатора диоксидом углерода, а также карбонизации щелочного электролита; допустимая плотность тока на них вдвое ниже.

В элементах с матричным электролитом фирмы Allis Chalmers (США) использованы никелевые высокопористые электроды с платиновым для водорода и серебряным для кислорода катализатором, диафрагма асбестовая. Электролит — 30%-ный КОН. Благодаря относительно высокой температуре (до 93°С) батарея мощностью 5 кВт при напряжении на элементе 0,93 В имеет удельную максимальную мощность до 75 Вт/кг, что выше, чем на ЭХГ для «Аполлона». Сравнительные вольт-амперные характеристики кислородно-водородных ТЭ даны на рис. 6.4.

Некоторые ориентировочные параметры кислородно-

водородных ЭХГ по сравнению с ЭХГ других систем представлены в табл. 6.1.

Ведутся работы по созданию кислотных воздушно-водородных ЭХГ с прогнозируемым ресурсом до 40 000 ч. Их преимущество перед щелочными батареями заключается в нечувствительности к компонентам воздуха (CO_2 и др.). Одиако применение концентрированной кислоты (H_2SO_4 или H_3PO_4) заставляет решать задачу коррозионной стойкости катализаторов и материалов конструкции.

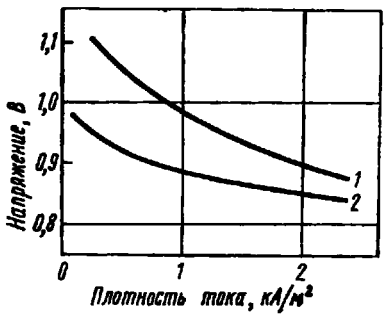


Рис. 6.4. Вольт-амперная характеристика среднетемпературиого (*1*) и иизкотемпературного (*2*) кислородно-водородиого топливного элемента

Дальнейшее развитие топливных батарей определяется перспективой их использования в космической и гидрологической техиике, для эиергоснабжеиия электромобилей и в качестве мощных (порядка десятков мегаватт) стациоиарных батарей в системе водородиой энергетики. Проблемы развитии связаны с необходимостью существенного снижения стоимости ЭХГ и повышения ресурса работы. По-видимому, основным типом ТЭ остаиется кислородно-водородный элемент; использование гидразииа и метаиола сдерживается их токсичностью.

Таблица 6.1. **Сравнительные характеристики ЭХГ различных систем**

Система	Мощность, кВт	Напряжение, В	Ресурс, ч	Удельная мощность, Вт/кг	Удельная энергия, Вт·ч/кг
$H_2—O_2$	0,5—24	26±5	5000	5—60	До 900
$H_2—O_2$*	6—9	60—90	5000	25—45	» 600
$N_2H_4 \cdot H_2O—H_2O_2$	30	26±2	—	До 200	» 300
$CH_3OH—O_2$*	0,03	0,5—0,6	1500	—	» 300

* Кислород воздуха.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Рассчитайте теоретическую удельиую эиергию элемеи-та Вольта.

2. Почему для сяиження саморазряда цинкового электрода прниимают меры для повышения водородиого переиапряжеиия иа отрицательном электроде и коитактирующих с инм металлических поверхностях? Приведите нримеры.

3. Почему пористый цинкоиый электрод ие примеияют в солевых МЦ элементах?

4. Существует дна вариаита щелочных МЦ источиика тока в габаритах батареи 3336. Чем различаются их характеристики? Какой вариаит вы считаете более перспективиым и почему?

5. Постройте зависимости $W_{уд}=f(N_{уд})$ для солевых и щелочных элемеитов, используя дополнительиую лнтературу, включая ГОСТы. Проаиализнруйте получеииые результаты.

6. Объясните причины высокой удельиой эиергии РЦ и ВЦ элементов.

7. Почему в РЦ элементах отрнцательную актнвиую массу готовят иа осиове грубодисперсных цинковых порошков и даже цинковых опилок?

8. Какие электроды ограинчнвают емкость МЦ, РЦ, ВЦ, СЦ элементов? Дайте обосиование.

9. Как совместить высокую электрохимнческую активиость лития с очеиь иизким саморазрядом лнтиевого электрода в электролите с апротоииым растворителем?

10. Проаиализнруйте прнчиины высоких удельных характеристик ЛЭ.

11. Почему водоактиввруемые батарен обладают сравиительио иевысокой удельиой энергией, несмотря иа большие эиергетические возможности применяемых в иих систем?

12. Почему в элемеитах ампульиых батарей, как правило, ие примеиют пористые электроды?

13. Сравните между собой положительиые электроды воздушио-маргаицевого, воздушио-водородного и кнслородио-водородиого топлввиых элементов. В чем отличне устройства, условий работы и кииетических характеристик?

14. Рассчитайте теоретическую удельиую эиергию низко- я среднетемнературиого кислородио-водородиого топливиого элемеита и сравните полученные значеиия с реальио достигнутыми. Проанализируйте причиины различия.

РАЗДЕЛ III

АККУМУЛЯТОРЫ

Первая публикация об открытии «обратного тока» принадлежит И. Риттеру (1803). Он пропускал ток через пластинки, разделенные влажными прокладками, добиваясь разложения воды, и после прекращения электролиза наблюдал ток обратного направления. А. Вольта объяснил этот эффект накоплением на электродах водорода и кислорода. У. Гроув (1839) создал на этом принципе батарею, состоящую из элементов с платиновыми электродами и сернокислотным электролитом. При заряде (электролизе) на электродах образовывались кислород и водород, при разряде протекала обратная реакция синтеза воды. Батарея Гроува — первый опыт создания вторичного химического источника тока.

Изобретателем первого в мире аккумулятора является Г. Планте, который в 1860 г. продемонстрировал свинцово-кислотную батарею из девяти элементов, включенных параллельно. Аккумулятор Планте представлял собой два листа свинца, свернутые спирально и разделенные полосками резины; электроды погружались в 10%-ный раствор серной кислоты. Для повышения емкости аккумулятор подвергался многократной поляризации от элементной батареи, при этом направление тока периодически меиялось. Так был изобретен процесс формирования. К. Фор (1880) предложил увеличить емкость нанесением на поверхность электродов пасты из оксидов свинца. Для лучшего удержания пасты на поверхности Э. Фолькмар (1881) заменил гладкий лист свинцовой решеткой, которая позднее была упрочнена легированием свинца сурьмой (А. Селлои).

Заряд аккумуляторов иачали проводить, примеияя электромагиитиые генераторы постояиного тока. После этих усовершенствований достоинства вторичиых источников тока стали очевидными.

В 1890-е годы В. Юнгнером и независимо от него Т. Эдисоном были разработаны общие прииципы коиструкции щелочного аккумулятора. Основиая идея заключалась в примеиеиии металлических полых токоотводов с перфорированиыми стенками. Это позволяло использовать в качестве активных веществ сыпучие и обладающие иизкой проводимостью энергоемкие оксиды и гидроксиды. В 1900 г. появился никель-кадмиевый аккумулятор Юнгнера и в 1901 г. — никель-железиый аккумулятор Эдисоиа, впоследствии их назвали ламельиыми. В 1940-х годах были создаиы безламельные щелочные аккумуляторы.

Новые электрохимические системы были реализованы в серебряно-цинковом аккумуляторе, изобретением Г. Андре (1943), а также в металло-газовых и других аккумуляторах (см. гл. 11).

Глава 7

СВИНЦОВЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ

Кислотиые свинцовые аккумуляторы являются наиболее распространенными среди вторичных химических источников тока. Обладая сравнительно высокой удельиой мощностью в сочетании с надежностью и отиосительно низкой стоимостью, эти аккумуляторы иаходят разнообразное практическое примеиение. Своей популярностью и широким масштабом производства они обязаны стартерным батареям, предназначенным для различных средств передвижения и прежде всего автомобилей. В этой области их моиопольное положеиие устойчиво и сохранится долгое время. На базе свинцовых аккумуляторов комплектуется подавляющее большиистве стационарных и зиачительиая часть вагонных батарей. Успешио конкурируют с щелочными тяговые свинцовые аккумуляторы.

Все более широкое распространение получают малоуходные стартерные батареи, а также безуходные (герметизированные) батареи, предиазначен-

ные в основном для питания различных приборов бытовой электротехники.

Если в конце XIX в. номинальная удельная энергия лучших свинцовых аккумуляторов достигала 8 Вт·ч/кг при ресурсе до 100 циклов, то для современных образцов эти величины составляют 30—35 Вт·ч/кг и 300—500 циклов, лучшие тяговые аккумуляторы обладают ресурсом до 1800 циклов.

7.1. Теория свинцового аккумулятора

Электродные процессы при заряде и разряде. Согласно современным представлениям, потенциалобразующий процесс, протекающий на отрицательном электроде свинцового аккумулятора в серной кислоте, имеет вид

$$Pb + HSO_4^- \rightleftarrows PbSO_4 + H^+ + 2e^- \qquad (7.1)$$

Потенциал, отвечающий равновесию (7.1), равен

$$E^p = E^0 + \frac{2,3RT}{2F} \lg \frac{a_{H^+}}{a_{HSO_4^-}} = E^0 +$$

$$+ \frac{2,3RT}{2F} \lg K_{HSO_4^-} - \frac{2,3RT}{2F} \lg a_{SO_4^{2-}}, \qquad (7.2)$$

где $K_{HSO_4^-}$ — константа диссоциации ионов HSO_4^-. Согласно уравнению (7.2) абсолютное значение равновесного потенциала свинцового электрода возрастает с увеличением активности серной кислоты. Процесс (7.1) представляет собой в упрощенной записи равновесие свинца с его двухзарядными ионами

$$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Pb$$

для которого равновесный потенциал составляет

$$E^p = E^0_{Pb^{2+}/Pb} + \frac{2,3RT}{2F} \lg a_{Pb^{2+}}. \qquad (7.3)$$

Активность ионов свинца можно выразить через активность сульфат-ионов с помощью произведения растворимости L_{PbSO_4}:

$$a_{Pb^{2+}} = L_{PbSO_4}/a_{SO_4^{2-}}. \qquad (7.4)$$

Подставив выражение (7.4) в (7.3), получим уравнение (7.2), в котором

$$E^0 = E^0_{Pb^{2+}/Pb} + \frac{2{,}3RT}{2F} \lg L_{PbSO_4}.$$

Поскольку $E^0_{Pb^{2+}/Pb} = -0{,}124$ В и $L_{PbSO_4} = 10^{-8}$, то $E^0 = -0{,}356$ В.

Потенциалобразующий процесс, протекающий на границе диоксид свинца — сульфат свинца в растворе серной кислоты, записывают

$$PbO_2 + HSO_4^- + 3H^+ + 2e^- \rightleftarrows PbSO_4 + 2H_2O \qquad (7.5)$$

Равновесный потенциал диоксидносвинцового электрода согласно (7.5) выражается формулой

$$E^p = E^0 + \frac{2{,}3RT}{2F} \lg \frac{a^3_{H^+} a_{HSO_4^-}}{a^2_{H_2O}} = E^0 +$$

$$+ \frac{2{,}3RT}{2F} \lg K_{HSO_4^-} + \frac{2{,}3RT}{2F} \lg \frac{a^4_{H^+} a_{SO_4^{2-}}}{a^2_{H_2O}}. \qquad (7.6)$$

Как видно из (7.6), потенциал диоксидносвинцового электрода также увеличивается с ростом концентрации электролита. Таким образом, суммарный процесс в свинцовом аккумуляторе при его работе описывается уравнением

$$PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 \underset{\text{заряд}}{\overset{\text{разряд}}{\rightleftarrows}} 2PbSO_4 + 2H_2O \qquad (7.7)$$

а ЭДС аккумулятора согласно (7.2) и (7.6) составляет

$$E = 2{,}041 + \frac{2{,}3RT}{F} \lg \frac{a_{H_2SO_4}}{a_{H_2O}}. \qquad (7.8)$$

Теория *двойной сульфатации,* согласно которой конечным продуктом разряда на обоих электродах является сульфат свинца (7.7), была предложена Д. Гладстоном и А. Трайбом (1882).

Для термодинамического обоснования теории двойной сульфатации было использовано вычисление ЭДС аккумулятора по уравнению Гиббса—Гельмгольца (1.2). Расчет, проведенный А. К. Лоренцем для серной кислоты (от 0,49 до 40,71%), показал, что рассчитан-

ные и измеренные значения ЭДС совпадают с точностью до 0,57%.

Механизм процессов, протекающих на аккумуляторных электродах при разряде и заряде, сложен и к настоящему времени изучен недостаточно. Обсуждается возможность параллельного протекания реакций в растворе и в твердой фазе, причем соотношение скоростей этих реакций во многом зависит от условий поляризации.

При работе отрицательного электрода преимущество имеют жидкофазные процессы, проходящие по механизму «растворение — осаждение». Начальной стадией разряда свинцового электрода в сернокислотном электролите является ионизация свинца $Pb \rightarrow Pb(II)$. При этом, наряду с ионами Pb^{2+} образуются растворимые комплексы двухвалентного свинца. Ток обмена равновесия $Pb \rightleftarrows Pb(II)$ весьма велик, достигая 0,8 А/см^2, но при наличии пассивирующего сульфатного слоя в сернокислом растворе величина i_0 падает до $0{,}4 \cdot 10^{-5}$ А/см^2. Аналогичный, но менее выраженный эффект наблюдается при адсорбции на электроде поверхностно-активных веществ.

Последующая стадия разряда — кристаллизация на электроде сульфата свинца, начинающаяся после достижения значительного пересыщения приэлектродного слоя. Этот процесс, как и растворение $PbSO_4$, является реакцией первого порядка и характеризуется скоростью $v_{кр} \simeq 6 \cdot 10^{-3}$ см/с (20 °С).

При заряде отрицательного электрода свинцового аккумулятора начальная стадия — растворение сульфата свинца протекает со скоростью, равной примерно $v_{кр}$. Последующая стадия — электровосстановление ионов Pb(II).

Гетерогенные неэлектрохимические реакции (кристаллизация и растворение сульфата свинца) наряду с диффузией являются стадиями, определяющими скорость разрядного ($Pb \rightarrow PbSO_4$) и зарядного ($PbSO_4 \rightarrow Pb$) процессов. Реакции кристаллизации и растворения резко замедляются при снижении температуры. Это наряду с понижением скорости массопереноса обусловливает падение разрядной емкости электрода при низких температурах.

Непосредственной причиной, ограничивающей возможность проведения разряда свинцового электрода, служит образование на его поверхности пассивирующе-

го сульфатного слоя. Судя по эллипсометрическим данным, первоначально на поверхности анодно поляризуемого свинца образуется сульфатная пленка толщиной 70—90 нм с большой пористостью (>90%). В ходе дальнейшего разряда электрода пористость падает, постепенно приближаясь к нулю, и ионизация свинца становится невозможной. Снижение температуры вызывает рост удельного количества кристаллических зародышей $PbSO_4$ на поверхности электрода и, как следствие, уменьшение пористости, что ведет к ускорению пассивации электрода.

Для зарядно-разрядных реакций, протекающих на положительном электроде, наиболее вероятным считается твердофазный механизм. В процессе катодного восстановления (разряда) диоксид свинца PbO_n ($1{,}9<n<2{,}1$) постепенно снижает степень окисления в результате удаления кислорода из кристаллической решетки. Этот процесс может протекать по схеме

$$PbO_n + 2\delta H^+ + 2\delta e^- \rightarrow PbO_{n-\delta} + \delta H_2O$$

и происходит без изменения структуры и фазового состава вплоть до образования низкоокисленных оксидов, содержание кислорода в которых зависит от кристаллической модификации диоксида свинца: $\alpha = PbO_2 \rightarrow PbO_{1,34}$; $\beta = PbO_2 \rightarrow PbO_{1,26}$. Ионы водорода могут диффундировать в кристаллическую решетку диоксида свинца из раствора. Следует иметь в виду, что ионы H^+ входят в состав кристаллической решетки диоксида свинца, обеспечивая (наряду с вакансиями в кристаллической решетке) высокую электрическую проводимость PbO_2. В целом наличие водорода в составе активной массы, по-видимому, обусловливает электрохимическую активность диоксида свинца.

Малоокисленные оксиды свинца, образующиеся на начальных стадиях разрядного процесса, взаимодействуют затем с сернокислотным электролитом, переходя в средний и основные сульфаты. В частности, исследования последних лет показали вероятность промежуточного образования трехосновного сульфата свинца $3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$. Таким образом, разрядный процесс на диоксидносвинцовом электроде может быть представлен схемой

$$PbO_n \rightarrow \overline{PbO_{n-\delta} \rightarrow 3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O} \rightarrow PbSO_4$$

Как и в случае отрицательного электрода, кинетика разряда положительного электрода существенно зависит от скорости неэлектрохимических процессов, таких, как диффузия ионов, зародышеобразование и кристаллизация новых фаз.

Механизм заряда положительного электрода изучен недостаточно. Можно полагать, что в процессе заряда имеет место анодное окисление ионов Pb^{2+} на поверхности электрода с последующим образованием кристаллической решетки диоксида свинца. Возможно также протекание анодной реакции по твердофазному механизму с промежуточным возникновением малоокисленных оксидов свинца

$$PbSO_4 + nH_2O \rightarrow PbO_n + (2n - 1)\,H^+ + HSO_4^- + 2\,(n - 1)\,e^-$$

которые в процессе заряда повышают степень окисления. Содержание кислорода в активной массе заряженного положительного электрода зависит от условий проведения заряда и особенно от конечного зарядного потенциала.

Процессы саморазряда. Саморазряд свинцового аккумулятора в основном определяется скоростью саморастворения свинца по реакции

$$Pb + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + H_2 \qquad (7.9)$$

В отсутствие посторонних примесей реакция протекает медленно из-за высокого перенапряжения выделения водорода на свинце. Практически у всех металлов, являющихся легирующими добавками, а также встречающихся в качестве примесей в аккумуляторном сырье, значение водородного перенапряжения ниже, чем у чистого свинца. Поэтому появление этих металлов на поверхности отрицательного электрода увеличивает скорость реакции (7.9), причем вредное действие примесей можно качественно охарактеризовать значением водородного перенапряжения на них. С ростом температуры и концентрации электролита саморазряд усиливается.

На практике действие, оказываемое многими примесями, перекрывается действием сурьмы, содержание которой в аккумуляторном сплаве доходит до 6%. Сурьма, содержащаяся в токоотводе отрицательного электрода, существенно не влияет на скорость самораз-

ряда, так как разряд водорода происходит в основном на поверхности губчатого свинца. Заметное влияние оказывают компоненты токоотвода положительного электрода (включая сурьму), которые переносятся на отрицательный электрод в процессе заряда, ускоряя саморазряд.

Адсорбция некоторых органических веществ (ингибиторов саморазряда) на отрицательном электроде приводит к существенному росту водородного перенапряжения, что эквивалентно снижению скорости саморастворения свинца. Так, в качестве ингибитора саморазряда получил известность α-нафтол, для которого характерна многослойная адсорбция на свинце и сульфате свинца. При концентрации α-нафтола, близкой к насыщению, толщина адсорбционной пленки достигает $\sim$20 нм.

Росту саморазряда может способствовать кислород, растворенный в электролите:

$$Pb + {}^1/_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + H_2O \qquad (7.10)$$

Скорость реакции лимитируется процессом диффузии кислорода, концентрация которого мала; по мере образования сульфатной пленки реакция замедляется. В итоге при длительном хранении аккумулятора саморазряд свинцового электрода протекает преимущественно по реакции (7.9).

Саморазряд положительного электрода, как правило, невелик и обусловлен самопроизвольным восстановлением диоксида свинца по реакции

$$PbO_2 + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + {}^1/_2O_2 + H_2O \qquad (7.11)$$

скорость которой возрастает с повышением концентрации H_2SO_4. Заметное влияние оказывают примеси, снижающие потенциал выделения кислорода, например сурьма и серебро. Другой причиной потери емкости является прямой контакт положительной активной массы с материалом решетки, в результате чего протекает реакция с образованием сульфата свинца. При определенном сочетании состава сплава, температуры и концентрации кислоты скорость саморазряда может существенно возрастать. Одновременно увеличивается переходное электросопротивление на границе решетки с активной массой, также снижающее емкость.

7.2. Устройство стартерных свинцовых батарей

Номинальное напряжение свинцового аккумулятора равно 2 В. Для получения стартерного источника тока с напряжением 6 или 12 В аккумуляторы последовательно соединяют в батареи. Устройство стартерной батареи показано на рис. 7.1.

Батареи обычно собирают в одном многоячеечном эбонитовом или пластмассовом корпусе — моноблоке *1*. На дие ячеек моноблока имеются опорные призмы *2*,

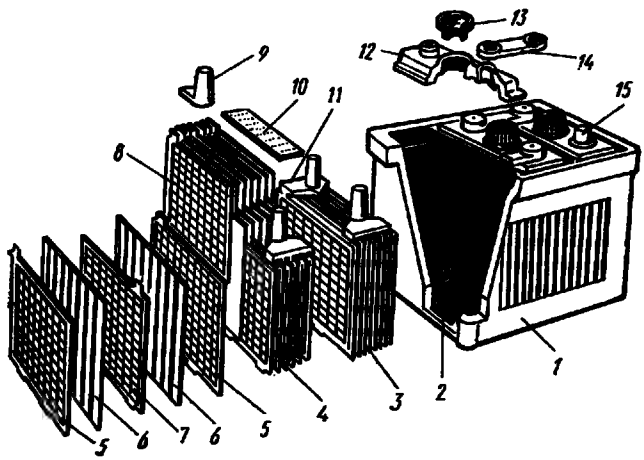


Рис. 7.1. Устройство стартерной аккумулиторной батареи:
1 — моноблок; *2* — опорные призмы; *3* — блок электродов; *4* — полублон положительных электродов; *5* — отрицательный электрод; *6* — сепаратор; *7* — положительный электрод; *8* — полублок отрицательных электродов; *9* — баретка; *10* — щиток; *11* — мостик; *12* — нрышка; *13* — нробка; *14* — перемычка; *15* — боры

на которые опирается электродный блок. Пространство, ограниченное опорными призмами, служит для накапливания шлама, что предотвращает замыкание шламом разноименных электродов.

В каждой ячейке моноблока помещены пастированные (намазные) отрицательные *5* и положительные *7* электроды аккумулятора, разделенные сепараторами *6* и собраниые в блок электродов *3*. Каждый электрод состоит нз активной массы и металлнческой решетки, которая служит каркасом и токоотводом. В верхней части решетка имеет токоотводящее ушко. Одноимен-

ные электроды сварены между собой посредством мостика *11*, образующего вместе с выводом (борном) *15* баретку. Решетки и баретки изготовлены из свинцово-сурьмяного сплава. Число отрицательных электродов на один больше, чем положительных. Отрицательные электроды имеют меньшую толщину. Микропористые сепараторы *6* изготовлены из кислотостойкого материала: микропористого эбонита (мипора) или микропористой пластмассы (мипласта и др.). Обычно сепараторы имеют с одной стороны ребристую поверхность, которая для лучшего доступа электролита обращена к положительному электроду. В качестве дополнительного (крупнопористого) сепаратора, прижатого к положительному электроду, применяют листы из стеклянного волокна, пропитанные кислотостойким связующим компаундом. Такие комбинированные сепараторы обеспечивают более длительный срок службы батареи. Характеристики некоторых сепараторов приведены в табл. 2.2. Сверху над сепараторами устанавливается эбонитовый или пластмассовый перфорированный щиток *10*, предохраняющий верхние кромки сепараторов от механических повреждений при замере температуры, уровня и плотности электролита.

Каждый аккумулятор закрывается отдельной крышкой *12*, изготовляемой из эбонита или пластмассы. В крышке имеются три отверстия: два крайних для выводов и среднее для заливки электролита. В крайних отверстиях запрессованы свинцовые втулки. Отверстие для заливки электролита закрывается резьбовой пробкой *13*, имеющей вентиляционное отверстие для выхода газов из работающего аккумулятора и отражатель для предотвращения выплескивания электролита при эксплуатации батареи. Пробки изготовляются из эбонита или пластмассы. Аккумуляторы соединяются последовательно посредством перемычек *14*. При сварке борна с перемычкой одновременно сваривается верхняя часть свинцовой втулки, запрессованной в крышке, обеспечивая надежное уплотнение отверстия крышки в месте выхода борна. Герметизация в местах сопряжения крышек со стенками моноблока обеспечивается заливочной мастикой.

Для уменьшения внутренних потерь напряжения в соединительных элементах иногда применяют борны с медными вкладышами и перемычки с медными планками. Существуют также усовершенствованные способы

соединения аккумуляторов посредством укороченных штырей, сдвинутых к перегородкам и сваренных между собой непосредственно над перегородками моноблока или сквозь отверстие в перегородке под общей крышкой (рис. 7.2). Соединение аккумуляторов через перегородки моноблока заметно сокращает расход сплава, идущего на изготовление перемычек, и снижает омические потери, особенно при больших токовых нагрузках.

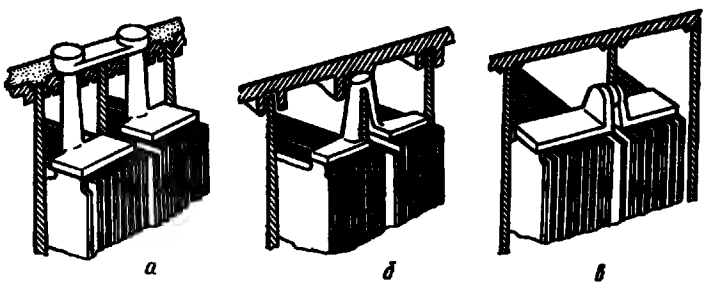


Рис. 7.2. Способы соединения аккумулиторов:
а — с наружным расположением перемычек; *б* — через перегородку под общей крышкой; *в* — сквозь отверстие в перегородке под общей крышкой

В последнее время многими зарубежными фирмами, а также у нас в стране освоено массовое производство малообслуживаемых стартерных батарей. Они отличаются от традиционных батарей применением малосурьмяных или свинцово-кальциевых сплавов. Низкий уровень газовыделения на решетках из этих сплавов при заряде и многократное снижение скорости саморазряда обусловливает незначительные потери электролита. Благодаря этому отпадает необходимость в частой доливке воды и корректировке концентрации серной кислоты при эксплуатации батарей. Батареи имеют общую крышку и два крайних борна, поскольку соединение аккумуляторов выполнено сквозь перегородки моноблока. Положительные пластины заключены в сепараторы, имеющие форму футляра, поэтому шламовое пространство не требуется.

В СССР принята следующая система наименований стартерных свинцовых батарей: первая цифра — число аккумуляторов в батарее (6 или 3), первое буквосочетание — назначение батареи (СТ для автомобилей, автобусов, тракторов; ТСТ для дорожных и других ма-

шин, эксплуатируемых в тяжелых условиях), вторая цифра — номинальная емкость, второе буквосочетание — материал моноблока (Э — эбонит, Т — термопласт) и сепаратора (М — мипласт, Р — мипор, С — стекловолокно). Например: 6СТ-75ЭРС, 3СТ-215ЭМ.

7.3. Устройство свинцовых аккумуляторов других типов

Стационарные аккумуляторы. В нашей стране выпускают два типа стационарных аккумуляторов. В аккумуляторах традиционной конструкции серии С (стационарный) и СК (стационарный для коротких режимов разряда) используются поверхностные положительные и коробчатые отрицательные электроды (пластины). Поверхностные пластины отливают из чистого свинца в виде листов с рифленой поверхностью толщиной до 12 мм, что обеспечивает им длительный срок службы (более 10 лет). Так же долговечны и коробчатые пластины (см. гл. 2). Однако эти аккумуляторы, не имеющие плотных крышек, неудобны в эксплуатации, а их производство связано с повышенным расходом свинца. Устройство стационарного аккумулятора показано на рис. 7.3.

Стационарные аккумуляторы новой серии СН выпускают в закрытых баках, их можно эксплуатировать в помещениях, где установлены другие приборы и аппараты. В новой серии полностью устранены все недостатки аккумуляторов с поверхностными и коробчатыми пластинами. Расход свинца в них уменьшен на 25—50% за счет применения намазных пластин. Плотно закрываемая крышка существенно уменьшает испарение воды и устраняет необходимость частой доливки. Для положительных электродов использованы решетки толщиной 7 мм с диагональным расположением жилок, для отрицательных электродов применены решетки толщиной 5 мм (средние пластины) и 3,4 мм (крайние пластины). Пластины стартерных батарей аналогичны по устройству, но значительно тоньше.

Сепараторы в аккумуляторах СН состоят из трех слоев (рис. 7.4). Первый слой из стеклянного волокна прилегает к положительному электроду и предохраняет активную массу от оплывания. Второй слой, изготовленный из перфорированного гофрированного винипласта, увеличивает межэлектродный зазор и обеспечивает необходимый запас электролита между электро-

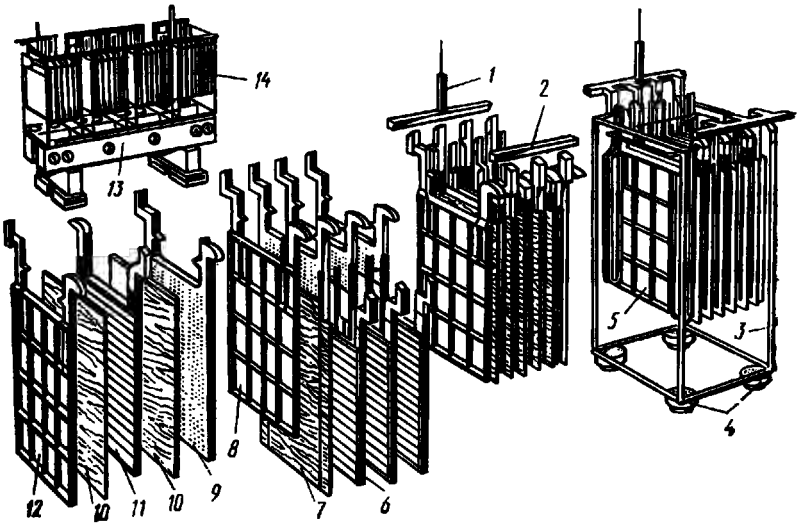


Рис. 7.3. Устройство стационарного аккумулитора:

1, 2 — шины для соединения пластин одного знака; *3* — сосуд; *4* — изоляторы; *5* — блок пластин, установленный в сосуде; *6, 7, 8* — комплекты пластин и сепараторов; *9* — отрицательная пластина; *10* — сепаратор; *11* — положительная пластина; *12* — решетка отрицательной пластины; *13* — стеллаж; *14* — стационарная батарея

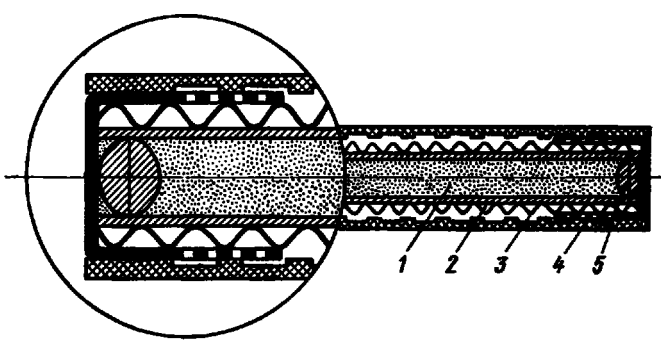


Рис. 7.4. Конвертовка положительных электродов аккумуляторов типа СН:

1 — пластина положительная; *2* — стекловолокно; *3* — винипласт перфорированный, гофрированный; *4* — изолятор винипластовый; *5* — миор

дами. Третий слой из мипора или виипора прижат к отрицательиому электроду, препятствуя оползаиию губчатого свиица. Вертикальные ребра положительных пластин защищеиы изоляторами из листового виипласта, которые охватывают также стекловойлочиый и виипластовый сепараторы. Верхиие и иижиие кромки сепараторов зиачительио выступают за кромки пластии. Все это практически исключает возможиость возиикиовеиия проводящих мостиков между разиоимеиными пластиями. Сборка аккумуляторов типа СН производится в эбоиитовых или стекляиных сосудах. Блок отрицательных пластии опирается иа призмы, положительные пластиы иаходятся в подвешенном состоянии опираясь иа уступы боковых стеиок.

В крышке аккумулятора СН предусмотрено отверстие для доливки воды с завинчивающейся пробкой, в которой сделан веитиляционный канал для выхода газов с фильтром, улавливающим кислоты.

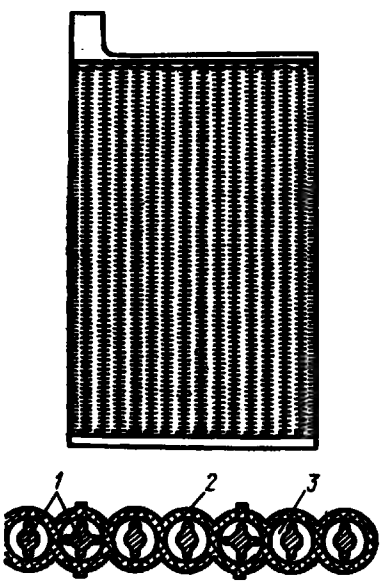


Рис. 7.5. Конструкция трубчатого (панцирного) электрода:
1 — свинцовый токоотвод; *2* — трубка; *3* — активная масса

Тяговые аккумуляторы. За рубежом тяговые аккумуляторы выпускают с трубчатыми (паицириыми) и намазными пластинами. Первые с более иизкими удельными электрическими характеристиками обладают примерио на 50% большим сроком службы.

В современных панцириых электродах (рис. 7.5) активная масса заполияет трубчатую обойму, коиструкция которой отличается достаточиой жесткостью и прочиостью. Для изготовлеиия трубчатых обойм чаще применяют терилеи, лавсан или стекловолокно в сочетании с перфорированным виипластом или без иего. Для образоваиия иижиего ребра паицириой пластииы используют пластмассу, иапример полиэтилеи. Токоотвод в виде

параллельно соединенных штырей отлит из свинцово-сурьмяного сплава. Аккумуляторы собирают в механически прочных эбонитовых или пластмассовых баках, стойких в условиях ударов и выбрации.

В нашей стране разработана конструкция тяговых аккумуляторов с намазными пластинами. Например, блок электродов аккумулятора ЭН-200 состоит из четырех положительных и пяти отрицательных пластин толщиной 6 мм. Применена трехслойная сепарация и схема сборки, устраняющая образование мостиков у кромок пластин, аналогичная рассмотренной выше (см. рис. 7.4).

Погружные аккумуляторы. В СССР разработаны погружные аккумуляторы типа СП-200 и СП-680 для глубоководных батискафов, в которых для компенсации наружного давления использована специальная камера — компенсатор с эластичными стенками, заполненная электролитом. Компенсатор соединен с корпусом кумулятора изготовлен из полиэтилена. Принятая и имеет стравливающий клапан, срабатывающий при определенном избыточном давлении внутри аккумулятора. Все токоведущие детали тщательно изолированы составами, стойкими в морской воде. Корпус (бак) аккумулятора изготовлен из полиэтилена. Принятая конструкция обеспечивает работу аккумуляторов на глубине до 6000 м и проведение под водой до пяти зарядно-разрядных циклов без риска механического разрушения.

7.4. Электрические и эксплуатационные характеристики

Электрические характеристики. При заряде свинцового аккумулятора напряжение разомкнутой цепи возрастает с увеличением концентрации электролита. Величину НРЦ можно приближенно рассчитать по эмпирической формуле

$$U_{\text{рц}} = 0{,}84 + d$$

где d — плотность серной кислоты, г/см^3.

По мере заряда аккумулятора усиливается концентрационная поляризация электродов. Это обусловливает ускоренный рост напряжения по сравнению с ростом НРЦ аккумулятора. Потенциалы электродов в процессе заряда достигают значений, при которых начинается заметное выделение газов. На завершающей стадии,

когда весь ток практически расходуется на электролиз воды, на графиках зависимости напряжения и потенциалов от времени появляются горизонтальные участки, свидетельствующие об окончании заряда. Ход изменения напряжения, НРЦ и потенциалов электродов при заряде показан на рис. 7.6. Значения потенциалов представлены по отношению к кадмиевому электроду сравнения, который является общепринятым при работе со свинцовыми аккумуляторами ($E_{Cd^{2+}/C} = -0{,}40$ В).

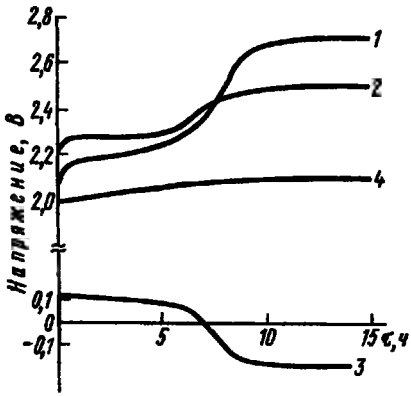


Рис. 7.6. Изменение напряжения (*1*), НРЦ (*4*), потенциала положительного (*2*) и отрицательного (*3*) электрода свинцового аккумулятора в процессе заряда

Разрядные кривые напряжения при $I =$ const, как и изменение потенциалов и НРЦ, приведены на рис. 7.7. Разряд сопровождается падением концентрации кислоты, особенно в порах электродов; происходит нарастающая пассивация электродов, при этом фактическая плотность тока непрерывно увеличивается; к концу разряда повышается удельное сопротивление электролита. Все это приводит к плавному изменению напряжения и потенциалов электродов, снижается согласно уравнению (7.8) и величина НРЦ, близкая величине ЭДС. Резкое изменение напряжения свидетельствует об исчерпании емкости обоих или одного из электродов.

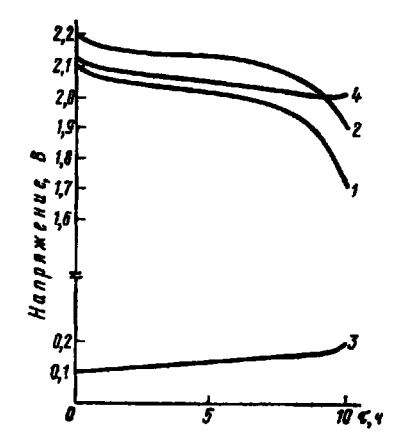


Рис. 7.7. Изменение напряжения (*1*), НРЦ (*4*), потенциала положительного (*2*) и отрицательного (*3*) электрода свинцового аккумулятора в процессе разряда

Емкость свинцового аккумулятора зависит от концентрации электролита и условий разряда, а также от особенностей конструкции аккумулятора. В общем случае емкость резко уменьшается с ростом плотности тока (рис. 7.8). При достаточном запасе кислоты в акку-

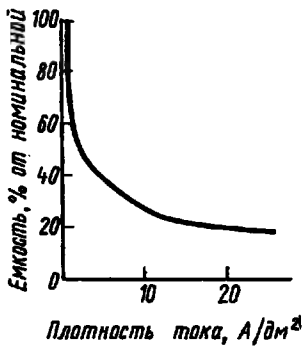


Рис. 7.8. Зависимость емкости стартерных батарей от плотности разрядного тока

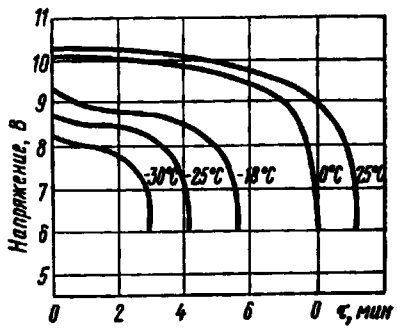


Рис. 7.9. Влияние температуры на разрядные характеристики батареи 6СТ-182 при разряде током 500 А

муляторе и малых плотностях тока (<100 А/м^2) емкость ограничивается пассивацией электродов. При больших плотностях тока (>1 кА/м^2) наряду с пассивацией сказывается также снижение концентрации кислоты в порах пластин, связанное с диффузионными ограничениями. При низких температурах разряда емкость ограничивается пассивацией отрицательного электрода.

Температура ощутимо влияет на ход разрядной кривой. Снижение температуры приводит к снижению как емкости, так и разрядного напряжения (рис. 7.9). Существенную роль при этом играет и изменение внутреннего сопротивления аккумулятора $R_{вн}$, которое в заряженном состоянии хотя и исчисляется тысячными долями ома, но к концу разряда резко увеличивается. С понижением температуры удельное электрическое сопротивление электролита возрастает и при —40 °С становится примерно в 8 раз больше, чем при 30 °С. Одновременно увеличивается его вязкость, затрудняется процесс диффузии электролита в поры активной массы, что повышает концентрационную поляризацию электродов. Эти эффекты становятся особенно заметными

при коротких режимах разряда аккумулятора. На рис. 7.10 показан характер распределения потерь напряжения 12-вольтовой аккумуляторной батареи при снижении температуры от +30 до —30 °С.

Емкость аккумулятора существенно зависит от толщины и пористости пластин, особенно по мере роста разрядного тока. Поэтому, например, пластины стартерных батарей, рассчитанных на разряд большими токами, имеют возможно малую толщину. Фактическая объемная пористость заряженных отрицательных активных масс обычно составляет 50—60% со средним эффективным диаметром пор 5—10 мкм. Для положительной активной массы объемная пористость достигает 54—58% со средним диаметром пор 1—5 мкм. Более пористые массы не применяют, так как это может вызвать ускоренное разрушение пластин и ограничить срок службы.

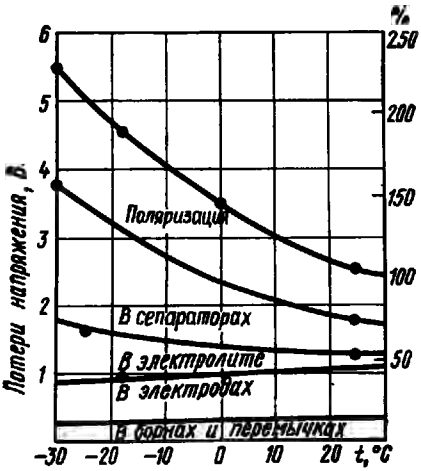


Рис. 7.10. Распределение составляющих баланса напряжения батареи 6СТ-132 в начале разряда током 396 А в зависимости от температуры

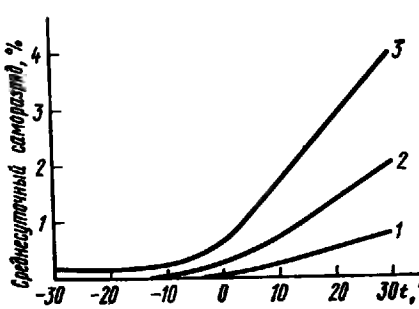


Рис. 7.11. Среднесуточный саморазряд стартерной батареи при хранении в течение 14 сут в зависимости от температуры:
в начале (1), середине (2) в конце (3) срока службы

Саморазряд свинцовых аккумуляторов увеличивается в процессе эксплуатации и снижается с понижением температуры (рис. 7.11). Саморазряд отечественных стартерных батарей в начале срока службы не выше 20 % за 28 сут, для стационарных аккумуляторов не выше 30 % при 25 °С.

Удельные электрические характеристики свинцовых аккумуляторов имеют широкий интервал от 3—5 до 40 Вт·ч/кг в зависимости от режима разряда, а также устройства электродов, типа сепараторов и других факторов конструкции. Если номинальная удельная энергия лучших стартерных батарей при 20-часовом режиме разряда и 25 °С составляет от 30 до 35 Вт·ч/кг, то при увеличении тока до 3 C_{20} она уменьшается до 10—13 Вт·ч/кг. Снижение температуры резко ухудшает разрядную характеристику, что показано на рис. 7.9. Поэтому, например, при температуре —25 °С и токе разряда 3 C_{20} удельная энергия падает до 4 Вт·ч/кг. Стационарные аккумуляторы серии СН имеют удельную энергию от 11 до 19 Вт·ч/кг, погружные аккумуляторы для батискафов — 32—35 Вт·ч/кг.

Влияние добавок на емкость электродов. Коэффициент использования активной массы электродов в современных свинцовых аккумуляторах не превышает 45—50%. Это указывает на принципиальную возможность увеличения емкости электродов за счет активирующих добавок, вводимых в активную массу, в сплав решетки или в электролит готового аккумулятора. Механизм влияния добавок различен.

Рассмотрим добавки, улучшающие работоспособность *положительного* электрода. Среди них различают вещества, влияющие на переходное сопротивление на границе решетка — активная масса, на морфологию диоксида свинца, а также на структуру активной массы.

Добавки первого типа предназначены для воздействия на структуру переходного слоя на поверхности решетки, которая оказывает заметное влияние на емкость электрода. Например, на границе решетки из свинцово-кальциевого сплава с активной массой образуется плотная сульфатная пленка с высоким электрическим сопротивлением, которая не окисляется до диоксида свинца даже при длительном заряде. Этот недостаток устраняют добавлением в электролит некоторого количества фосфорной кислоты.

Действие добавок, влияющих на морфологию активной массы, носит, как правило, адсорбционный характер. Адсорбируясь на кристаллах PbO_2, эти добавки приводят к образованию дисперсных осадков, что увеличивает активную поверхность электрода и снижает истинную плотность тока. Выбор добавок крайне огра-

ничен, так как органические вещества при потенциалах, реализующихся на положительном электроде, как правило, окисляются, а многие неорганические вещества либо бесполезны, либо оказывают сильное разрушающее действие ($BaSO_4$, $SrSO_4$). К добавкам, благоприятно влияющим на морфологию активной массы, следует отнести соли мышьяка, сурьмы, кобальта и др. Аналогичное влияние оказывают и многие компоненты анодного сплава, в частности сурьма. Таким образом, применение в аккумуляторах свинцово-сурьмяного сплава способствует повышению удельной емкости положительного электрода.

Добавки третьего типа, так называемые порообразователи, вводят в электродную пасту на стадии изготовления пластин. К ним относятся сульфаты алюминия и магния. В процессе формирования пластин эти соли переходят в раствор, увеличивая объемную пористость активной массы, этому способствует и повышенное содержание серной кислоты в пасте.

Наиболее эффективный способ повышения характеристик *отрицательного* электрода — применение органических поверхностно-активных добавок, играющих роль расширителя (депассиватора). Широкое распространение как расширитель получил также сульфат бария, действие которого основано на изоморфизме кристаллов $PbSO_4$ и $BaSO_4$. Установлено, что частицы $BaSO_4$ могут служить центрами кристаллизации сульфата свинца. Возможно возникновение и смешанных кристаллов. Свинец, образующийся в результате восстановления таких кристаллов, должен отличаться высокой дисперсностью. Кроме того, кристаллизация на сульфате бария способствует повышению пористости сульфатной пленки, что ведет к росту разрядной емкости электрода.

Подобно сульфату бария, действует добавка $SrSO_4$, кристаллы которого также изоморфны $PbSO_4$.

Органические добавки, применяемые при изготовлении отрицательного электрода, так же, как и сульфат бария, обусловливают противоусадочный эффект, препятствуя рекристаллизации губчатого свинца, ведущей к снижению электродной поверхности. Эти вещества оказывают также существенное влияние на процесс анодной пассивации свинца, имеющий место при разряде отрицательного электрода. В присутствии добавок-депассиваторов возрастает пористость и эффектив-

ная толщина сульфатной пленки, что эквивалентио росту разрядной емкости электрода. Влияние органических веществ на пассивацию свинца особенно сказывается при разряде электрода большими плотностями тока и при низких температурах.

По теории Б. Н. Кабанова механизм влияния связан с адсорбцией поверхиостно-активных частиц на растущих гранях сульфата свинца, образующегося при разряде. Благодаря этому получается рыхлая пленка, состоящая из относительно крупных кристаллов $PbSO_4$. Такая пленка длительное время ие препятствует проникновению серной кислоты к поверхности свинца. Повидимому, сульфат бария играет в активной массе отрицательного электрода роль своеобразиого депо для органических депассиваторов. Органические вещества адсорбируются иа кристаллах $BaSO_4$ и постепенно поступают в зону кристаллизации $PbSO_4$, обусловливая разрыхление сульфатной пленки. В. Ф. Лазаревым высказано предположение о том, что при анодной поляризации свинцового электрода органические добавки могут изменять степень пересыщения приэлектродиого слоя ионами свинца вследствие образоваиия адсорбциоиных соединений с $BaSO_4$ и $PbSO_4$. Это явлеиие также препятствует быстрой пассивации электрода.

Электронио-микроскопические исследования показали, что расширители способствуют заметному укрупнению кристаллов $PbSO_4$, образующих пассивирующую сульфатную пленку. Введение органических ингибиторов саморазряда, наоборот, ведет к диспергированию кристаллов $PbSO_4$ и уплотнеиию пассивирующей пленки, что вызывает снижеиие разрядной емкости. Следовательиио, ингибиторы саморазряда отрицательиого электрода можно использовать только совместно с эффективными расширителями. Подбор двух органических добавок, выполияющих различиые фуикции, связан с определенными трудностями, особеино если вещества, служащие депассиватором и иигибитором, существенно различаются по структуре. Наоборот, вещества, близкие по своей природе, как правило, могут быть одновременно использованы в аккумуляторе в качестве добавок различиого назначения. Наибольшее распространение в отечественной аккумуляторной промышлениости в качестве расширителя имеет дубитель БНФ, а в качестве ингибитора саморазряда — α-иафтол.

Ресурс и срок службы. Технический ресурс стартерных аккумуляторов составляет 250—300 циклов, тяговых с намазными пластинами — 1000 циклов, тяговых с панцирными пластинами — не менее 1500 циклов. Соответственно срок службы этих аккумуляторов лежит в интервале от двух до пяти лет. Рассмотрим процессы, определяющие срок службы, на примере стартерных аккумуляторов. Аккумуляторы этого типа выходят из строя главным образом по двум причинам: из-за коррозии решетки (~42%) и оплывания активной массы (~36%) положительных пластин. Остальные 22% приходятся преимущественно на необратимую сульфатацию и короткие замыкания в результате повреждения сепаратора. Признаком непригодности аккумулятора к дальнейшей работе считается снижение емкости до 0,4 $C_{ном}$.

Коррозия решетки положительного электрода обусловлена термодинамической неустойчивостью свинца в контакте с диоксидом свинца и усугубляется анодной поляризацией электрода на стадии заряда. Значительное влияние на кинетику анодной коррозии оказывают фазовый состав и физические параметры образующихся пленок (их толщина, пористость и адгезионные свойства), которые, в свою очередь, зависят от состава сплава. Это влияние сводится к изменению скорости отдельных стадий окислительного процесса, протекающих параллельно в твердой и жидкой фазах.

Скорость коррозии свинцово-сурьмяного сплава зависит от его структуры, в том числе от средней величины зерна. Примеси и добавки, нерастворимые в металле, концентрируются на поверхности зерен в тонких межкристаллитных прослойках. Особый характер связи атомов межкристаллитных прослоек делает их активными в отношении всякого рода физико-химических процессов, включая анодное окисление. Чем грубее структура сплава и толще межкристаллитные прослойки, тем интенсивнее протекает коррозия металла. И наоборот, диспергирование структуры на стадии литья решеток увеличивает коррозионную устойчивость свинца.

Типичными модификаторами, измельчающими структуру свинцового сплава, являются сера, мышьяк, серебро, кальций.

Оплывание активной массы положительного электрода заключается в постепенном переходе с поверхно-

сти в электролит мельчайших кристаллов и зереи диоксида свиица размером меньше 0,1 мкм. Оплывание происходит главным образом в коице заряда под действием выделяющегося кислорода и в начале разряда из-за деформации поверхностного слоя в результате фазовых превращений. Активиая оплывающая масса образует шлам, оседающий на дно моноблока. Скорость оплываиия определяется прежде всего структурой и условиями кристаллизации сульфата свиица при разряде. Образование пористых осадков сульфата должно способствовать уменьшению разрушения активной массы, так как такой сульфат при заряде переходит в прочную активную массу, состоящую преимущественно из крупиокристаллического диоксида свинца. В том случае, когда поверхность электрода при разряде покрывается плотным слоем тонкодисперсного сульфата свиица, образующиеся при заряде кристаллы PbO_2 растут преимущественно в виде дендритов, обладающих более низкой прочностью. Поэтому чем выше плотность тока и концентрация серной кислоты и ниже температура при разряде, тем сильнее оплываиие.

Многие примеси вызывают ускоренное разрушение активной массы положительного электрода. К таким примесям относится сульфат бария, механизм действия которого иосит кристаллизацнонный характер и протекает так же, как и на отрнцательном электроде, вызывая эффект разрыхления структуры. Оплывание активиой массы может быть вызвано также рядом других причин, к числу которых относятся: объемные и морфологические измеиения в процессе циклирования, электролитическая эррозия PbO_2, плохая адгезия массы и решетки и др.

Для борьбы с оплыванием применяют дополиительные сепараторы из стекловолокна, которые механически препятствуют разрушению электрода. При этом возрастает срок службы и одновременно несколько снижается емкость электрода, поскольку затрудняется диффузия кислоты в поры активной массы.

Наиболее перспективным средством упрочнения активной массы следует считать введение связующих добавок. Некоторые из таких веществ уже иашли промышленное применение. К ним относятся фторопласты и поливинилхлориновое волокно. Увеличеиие срока службы объясняется упрочением активной массы положительного электрода в результате образования внут-

ренней структуры (каркаса), удерживающей частицы PbO_2 от оплывания.

Необратимая сульфатация пластин связана с рекристаллизацией сульфата свинца, в результате чего образуется сплошной слой крупнокристаллического сульфатного осадка. Зарядить такую пластину значительно труднее, так как скорость растворения макрокристаллов в отличие от микрокристаллов мала. При этом емкость электродов резко падает.

Необратимая сульфатация может быть вызвана хранением незаряженного или частично разряженного аккумулятора, повышеным саморазрядом под действием различных факторов (примеси, температура), систематическими глубокими разрядами или неполными зарядами, длительным хранением заряженного аккумулятора.

Основной причиной уменьшения скорости растворения сульфата свинца (по Б. Н. Кабанову) является адсорбция на нем поверхностно-активных веществ, присутствующих в качестве примесей в серной кислоте или выщелачиваемых из сепараторов, активных масс и других материалов, соприкасающихся с электролитом. Тот факт, что положительные пластины значительно меньше подвержены сульфатации, объясняют окислением на них поверхностно-активных веществ при анодной поляризации.

Б. Н. Кабанов предложил эффективный метод исправления засульфатированных пластин, заключающийся в удалении адсорбированных веществ с их поверхности при зарядной плотности тока 0,1 А/см^2 или в 10 раз превышающей обычную. Технически более доступным является другой метод: электролит заменяют дистиллированной водой, в которой растворимость сульфата свянца значительно выше, я проводят заряд током $0{,}025 \div 0{,}01\ C_{ном}$. После достижения постоянства концентрации серной кислоты электролнт вновь заменяют водой н операцию повторяют.

7.5. Правила эксплуатации

Уход за свинцовыми аккумуляторами в процессе их эксплуатации сводится к поддержанию чистоты, периодическому заряду или подзаряду и своевременной компенсации потерь электролита.

Режим заряда. Наиболее доступным методом явля-

ется заряд стабилизированным током, равным 0,1 C_{20}. Признаком окончания заряда служат постоянство плотности (концентрации) электролита, а также постоянство напряжения, которое достигает 2,5—2,7 В. Коэффициент отдачи по энергии α_w при этом составляет около 0,75—0,80. К концу заряда может наблюдаться значительное повышение температуры электролита. Когда температура достигает 45 °С, необходимо либо снизить ток в 2 раза, либо прервать заряд для охлаждения электролита до 30—35 °С.

Заряд при постоянном напряжении почти не сопровождается газовыделением и повышением температуры, энергетически весьма экономичен и более продолжителен. Заряд ведут при напряжении 2,3—2,4 В. Распространен подзаряд при стабилизированном напряжении, в таком режиме работают все стартерные батареи. Оптимальное напряжение на батарее должно быть 13,8—14,0 В. Представляет интерес и модифицированный заряд (см. гл. 3). Примеры зарядного режима свинцовых аккумуляторов приведены на рис. 3.5 и 3.6. Если необходимо в короткое время восстановить работоспособность глубоко разряженной аккумуляторной батареи, применяют ступенчатый форсированный заряд. Такой заряд может продолжаться не более трех часов. Например, при токе 0,7 C_{20} продолжительность заряда составляет не более 20 мин, при токе 0,5 C_{20} — 45 мин, при токе 0,3 C_{20} — 90 мин. Систематическое использование этого метода отрицательно отражается на сроке службы аккумуляторов, поэтому его следует применять в виде исключения.

Практикуют уравнительный заряд током 0,1 C_{20}, но в течение несколько большего времени, чем обычно. Его цель — обеспечить полное восстановление активных масс. Уравнительный заряд нейтрализует негативное воздействие глубоких разрядов на отрицательные электроды и рекомендуется как профилактическая мера, устраняющая необратимую сульфатацию электродов.

Электролит. Правильный выбор концентрации электролита не только улучшает электрические характеристики, но и увеличивает срок службы. В зависимости от температурных условий эксплуатации стартерных батарей оптимальная концентрация серной кислоты различна. В частности, электролнт может замерзать, поэтому для районов с суровым климатом применяют наиболее концентрированную кислоту. В табл. 7.1 приведена

Таблица 7.1. **Плотность электролита для стартерных свинцовых батарей**

Климатическая зона (средняя температура января, °С)	Время года	Плотность электролита, г/см³ (15° С)	
		заливаемого	заряженной батареи
Очень холодная (—50÷÷—30)	Зима	1,290	1,310
	Лето	1,250	1,270
Холодная (—30÷—15)	Круглый год	1,270	1,290
Умеренная (—15÷—4)	» »	1,250	1,270
Теплая (—15÷+4)	» »	1,230	1,250
Жаркая влажная (+4÷÷+6)	» »	1,210	1,230

плотность как заливаемого в сухую батарею электролита, так и электролита полностью заряженной батареи при циклировании.

По мере эксплуатации и особенно при заряде уровень электролита понижается. Доливают аккумуляторы дистиллированной водой и только при необходимости плотность раствора корректируют концентрированной кислотой. Следует подчеркнуть, что в случае концентрации ниже нормы аккумулятор временно снизит емкость, но если концентрация оказалась выше нормы, то это приведет к преждевременному выходу батареи из строя.

Хранение. Аккумуляторные батареи до приведения в рабочее состояние могут находиться на хранении в сухом виде не менее трех лет, при этом температура воздуха должна быть ие ииже —30°С и не выше +50°С. Хранение при более низкой температуре может привести к растрескиванию герметизирующей мастики, а при более высокой — к ее оплыванию. Пробки должны быть плотно ввинчены.

Храниться могут только полностью заряжеиные батареи и желательно прн пониженной температуре (ие выше 0°С). Поскольку саморазряд аккумуляторов при длительиом хранении приводит к иеобратимой сульфатации пластин, необходимо ежемесячно контролировать плотность электролита и, если она снизилась на 0,04 г/см³ и более, провести подзаряд. Рекомендуется также раз в три месяца проводить тренировочный цикл разряд — заряд.

Разработаи новый метод, который сводится к замене

электролита на время хранения раствором бориой кислоты. Для этого аккумуляторную батарею полностью заряжают, затем сливают электролит, дважды промывают дистиллированной водой и заливают 5%-ным раствором H_3BO_3. Необходимость в контроле и подзарядах при таком хранении полностью отпадает, однако температура хранения должна быть не ниже 0°С во избежание замерзания раствора. Перед эксплуатацией раствор борной кислоты выливают и заливают сернокислотный электролит плотностью 1,28 г/см^3. После 40-минутной пропитки батарея готова к работе.

7.6. Безуходный свинцовый аккумулятор

Безуходным, или герметизированным, называют свинцовый аккумулятор, который не требует ни контроля электролита, ни периодической доливки воды и кислоты. Он, как и герметичный аккумулятор, не выделяет капель и паров электролита, может работать в любом положении, но в отличие от последнего снабжен регулярно функционирующим клапаном. Задача клапана — стравливать газы, которые образуются при заряде и саморазряде аккумулятора. Безуходные свинцовые аккумуляторы имеют удельную энергию до 35 Вт·ч/кг, соизмеримую с удельной энергией лучших никель-кадмиевых аккумуляторов, при значительно более низкой стоимости.

Конструктивные особенности. Герметизированные аккумуляторы имеют следующие конструктивные особенности: вместо жидкого использован гелеобразный или матричный электролит, сурьмяный сплав свинца заменен бессурьмяным сплавом или чистым свинцом, изменено соотношение активных масс разноименных электродов, применены крупнопористые сепараторы или сепараторы-разделители. Каждое из этих технических усовершенствований имеет свое обоснование.

Электролит на основе серной кислоты становится неподвижным (фиксированным) с помощью кремниевой кислоты или мелкодисперсного диоксида кремния, приобретая тиксотропные свойства. Такой электролит сохраняет высокую электрическую проводимость серной кислоты, в то же время благодаря гелеобразному состоянию практически полностью устраняет оплывание активной массы положительных электродов, сдерживает разбухание губчатого свинца на отрицательных электродах. Поэтому необходимость в применении микропористых сепараторов,

разделяющих электроды, но и создающих диффузионные ограничения для гидросульфат-ионов, отпадает. Используют стекловойлочный сепаратор с объемной пористостью выше 90% или пластмассовые рамочные разделители; в последнем случае роль пористого сепаратора играет гелеобразный электролит (вспомним пастовую диафрагму щелочных МЦ элементов!).

Матричный электролит не содержит гелеобразующих добавок. Непроливаемость электролита достигается за счет абсорбции раствора серной кислоты в порах относительно толстых микропористых сепараторов, которые заполняют межэлектродное пространство, а также в порах активных масс. В настоящее время такой электролит используют все чаще.

Поскольку герметизация свинцового аккумулятора требует минимального газовыделения, свинцово-сурьмяные сплавы для изготовления токоведущих деталей оказываются в данном случае непригодными, так как иаличие сурьмы заметно снижает как водородное перенапряжение на отрицательном электроде, так и кислородное перенапряжение на положительном электроде. Высокое перенапряжеиие выделения кислорода и водорода свойственно сплаву Pb—Ca (0,1—0,2% Ca), что обеспечивает иизкий саморазряд аккумулятора. Кроме того, этот сплав обладает высокой коррозионной стойкостью, механической прочностью и иевысокой стоимостью. Имеются и недостатки: поииженные литейные свойства, иестабильность состава из-за повышенной окисляемости кальция, высокое переходиое электрическое сопротивление на границе решетка — диоксид свинца. Окисляемость кальция уменьшают, легируя сплав алюминием (0,05%); переходное сопротивление снижают, вводя в электролит добавку фосфорной кислоты.

В герметизированном аккумуляторе отрицательные пластины должны иметь более высокую зарядную емкость, чем положительные. В этом случае к моменту полного заряда положительного электрода отрицательный электрод будет иаходиться в недозаряженном состоянии, практически исключающем возможность разряда ионов водорода. Кислород, выделяющийся на диоксиде свинца, может частично окислять губчатый свинец и тем самым препятствовать выделению водорода. Применение крупнопористых газопроницаемых сепараторов способствует переносу кислорода к поверхиости отрицательного электрода.

Устройство и характеристики. Безуходные свинцовые аккумуляторные батареи, выпускаемые различными фирмами, имеют сходную конструкцию. Чаще всего батарею собирают в пластмассовом прямоугольном моноблоке с общей крышкой, в которую вмонтированы три или шесть клапанов (по числу аккумуляторов в батарее). Межэлементные соединения и выводные борны утоплены в углублениях крышки с наружной стороны и залиты мастикой. В некоторых вариантах конструкции применяют один общий для всех аккумуляторов клапан. Герметизация борнов производится посредством уплотнительных шайб и заливочной мастики. Шламовое пространство отсутствует. В клапанном устройстве предусмотрены резиновый клапан и отражатель, служащий для улавливания капель электролита.

За рубежом выпускают аккумуляторы и батареи прямоугольной формы емкостью от 1 до 36 А·ч, способные разряжаться в режимах от длительного до форсированного. Так, судя по разрядным кривым аккумулятора фирмы Sonnenschein (ФРГ), ток разряда лежит в интервале от номинального I_{20} до близкого к току короткого замыкания $300I_{20}$ (рис. 7.12). Аккулуяторы работоспособны в

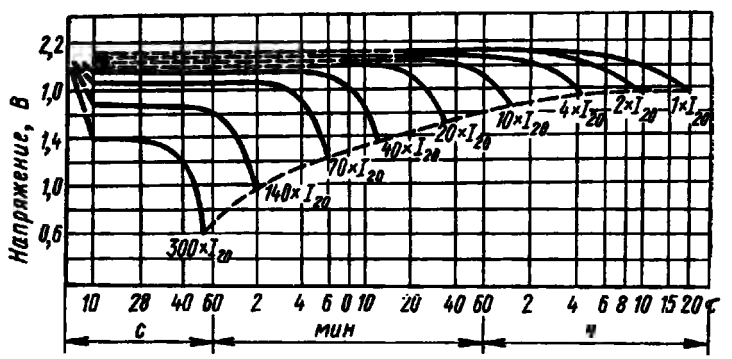


Рис. 7.12. Разрядные характеристики герметичного свинцового аккумулятора фирмы Sonnenschein при различных токовых нагрузках

диапазоне температуры от —45 до +50°С, их ресурс — не менее 200 циклов при глубоком разряде (0,8 $C_{ном}$) и свыше 1500 циклов при неглубоком разряде (0,3 $C_{ном}$). Срок службы достигает четырех лет и ограничивается коррозией токоведущих деталей положительного элек-

трода. Удельная энергия батарей при разряде током I_{20} в зависимости от размера и конструктивных особенностей составляет от 20 до 34 Вт·ч/кг. Саморазряд за год при температуре 20°С ие превышает 35%.

Фирмы General Electric (США), Chloride—Gates Energy (Англия) и другие выпускают цилиндрические безуходиые аккумуляторы емкостью от 1,9 до 31 А·ч, аналогичные по устройству никель-кадмиевым аккумуляторам рулоиной конструкции. Аккумуляторы фирмы Gates, например, заключены в сосуд с крышкой, выполениый из полипропилена, который вставлеи в алюминиевый корпус. Токоведущие основы положительных и отрицательных пластии изготовлены из чистого свинца. Электролитом служит раствор серной кислоты, полностью абсорбированый в высокопористом сепараторе, состоящем из ультратонких стеклянных волокон. Электроды и сепарация скручены в спираль и вставлены в сосуд. Верхняя крышка прикрепляется к корпусу с помощью завальцовки и снабжена предохранительным клапаном.

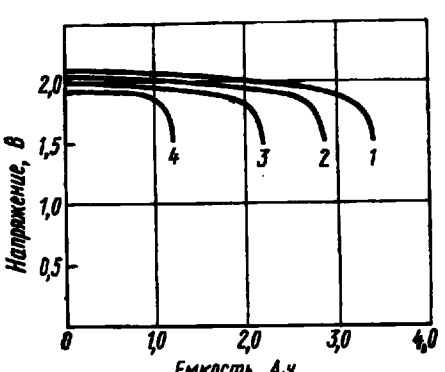


Рис. 7.13. Разрядные характеристикн цилиидрического герметизироваиного свинцового аккумулятора фирмы General Electric:
при температуре 60 °С *(1)*; 25 °С *(2)*; —10 °С *(3)*; —40 °С *(4)*; разряд током 250 мА

Цилиндрические аккумуляторы имеют стабильиые разрядные характеристики при повышении тока разряда до 10 $C_{иом}$ и снижении температуры до —40°С. На рис. 7.13 даны разрядные кривые цилиндрического аккумулятора емкостью 2,7 А·ч, имеющего размеры МЦ элемента 373 типоразмерного ряда МЭК (см. табл. 4.1), при различной температуре. Даже при —40°С емкость аккумулятора выше 0,4 $C_{иом}$ при напряжении не иже 1,6 В. Номинальная удельная энергия равна ~30 Вт·ч/кг, саморазряд ~50% за год.

Существенное значение для эксплуатации герметизированных свинцовых аккумуляторов имеет оптимальный

режим заряда. Предпочтителен заряд при постоянном напряжении, значение которого не должно намного превышать НРЦ аккумулятора. При таких условиях ток расходуется в основном на восстановление $PbSO_4 \rightarrow Pb$ и окисление $PbSO_4 \rightarrow PbO_2$ и лишь в незначительной степени — на побочные реакции. Большинство фирм рекомендует заряд при постоянном напряжении 2,25—2,30 В при работе аккумулятора в буферном режиме и напряжении до 2,40 В при циклировании. Был предложен ускоренный режим, при котором заряд батареи сначала проводят током 0,15 $C_{ном}$ до достижения напряжения 2,47 В на аккумулятор, после чего заряд прекращают, либо продолжают при напряжении 2,20 В.

Безуходные свинцовые аккумуляторы находят все более широкое применение в бытовой электро-, радио- и телеаппаратуре, успешно конкурируя с первичными и вторичными источниками тока других систем.

7.7. Производство стартерных батарей

Среди существующих свинцовых аккумуляторов наиболее распространены аккумуляторы с пастированными (намазными) пластинами, которые применяют главным образом в производстве стартерных батарей. Большинство стартерных батарей изготовляется по порошковой технологии, согласно которой исходным сырьем для приготовления активных масс (паст) служит свинцовый окисленный порошок. Принципиальная схема производства, предусматривающая использование высокопроизводительного оборудования и современных технологических приемов работы, показана на схеме 7.1.

Получение свинцового порошка. Свинцовый порошок изготовляют во вращающихся мельницах, в которые автоматически подают свинцовые бруски — чушки. Размол материала происходит за счет деформации и усталостного разрушения металла по плоскостям скольжения кристаллов свинца. Важную роль играют внешние условия и прежде всего температура и влажность воздуха, которые способствуют окислению свинца с появлением многочисленных микротрещин на поверхности металла. Регулируя скорость подачи и температуру воздуха, а также число оборотов мельницы, можно изменять окисленность порошка и степень его дисперсности. Обычно свинцовый порошок содержит от 55 до 65% оксида свинца, распределенного на поверхности частиц, а доля частиц с размером ниже

53 мкм превышает 90%. Готовый порошок подается шнековым траиспортером в бункер-накопитель.

Литье решеток и других деталей. Свинец используют также для приготовлення свинцово-сурьмяного сплава, из которого методом литья изготовляют электродиые решет-

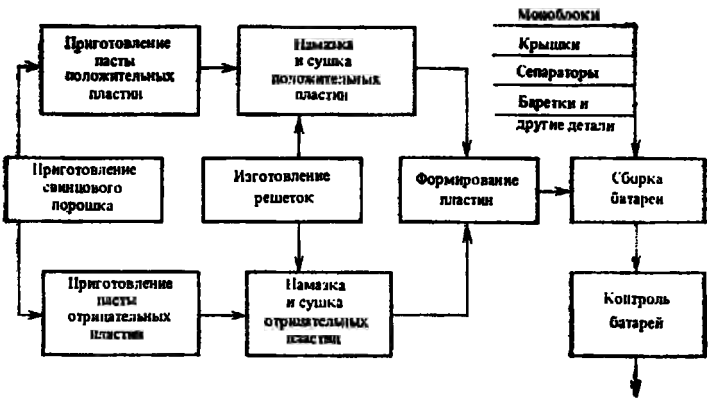


Схема 7.1. Краткая технологическая схема производства стартерных свинцовых батарей

ки, баретки, втулки, перемычки, прутки для пайки. Плавление компонентов сплава, перемешивание и подача осуществляются магнитодинамическим методом. Установка обеспечивает механизированную загрузку чушек свинца и сурьмы, а также устройство для автоматического поддержания уровня и температуры сплава. К линейным автоматам сплав подается по трубам.

Наибольшие технические трудности вызывает литье тонких решеток. Качество лнтья зависит от температурного режима, состава сплава, конструкции литейных форм и других факторов. При этом особое внимание уделяется обеспечению равномерной температуры по всей поверхности формы, так как перегрев, особенно местный, приводит к возникновению внутренних напряжений в отливке и образованию трещин. Рабочую поверхность формы покрывают теплоизолирующим слоем, содержащим пробковую муку и силикат натрия, который обеспечивает равномерное заполнение каналов расплавленным металлом. Чаще всего применяют сплав, содержащий 3—5 % сурьмы и 0,1—0,3 % мышьяка.

Изготовление пастированных пластин. Для приготовления паст применют свинцовый порошок, серную кис-

лоту и воду. В состав паст для отрицательных электродов входят также расширители. Сущность процесса сводится к смешению рецептурных количеств компонентов, в результате чего образуется сложная смесь сульфатов свинца различной основности, оксида свинца и металлического свинца. Для приготовления паст применяют непрерывно действующие смесители шнекового типа, а также мешалки с Z-образными лопастями и мешалки бегункового типа.

Нанесение пасты на аккумуляторную решетку (пастирование) производится с помощью намазочной машины. Свеженамазанные пластины подвергают прокатке или прессовке для выравнивания поверхности, уплотнения пасты, отжима влаги и улучшения контакта между пастой (активной массой) и решеткой.

Затем пластины проходят сушку, при которой из них удаляется более 30% влаги. Для предотвращения образования трещин, особенно при интенсивных режимах сушки, пластины перед поступлением в сушило выдерживают на стеллажах при комнатной температуре в течение 2—3 сут либо подвергают карбонизации обработкой в слабом растворе карбоната аммония. Обработка занимает не более 2—3 мин и может быть произведена окунанием или орошением. Образующаяся при этом поверхностная пленка из карбоната свинца толщиной 10—30 мкм защищает пластину от растрескивания в процессе сушки, которая проводится в многозональных туннельных конвейерных сушилах непрерывного действия, работающих по принципу конвекции.

Для аккумуляторных пластин характерна различная инерционность полей влажности и температуры: нагрев пластин происходит значительно интенсивнее, чем обезвоживание. Это ограничивает возможность интенсификации процесса сушки из-за опасности появления трещин и ухудшения адгезии пасты к решетке. Повысить скорость сушки позволяет радиационно-конвективный метод. Преимущество этого метода состоит в том, что при сушке пластин с помощью инфракрасного излучения интенсивность испарения влаги (по сравнению с конвективной сушкой) значительно увеличивается. Для оптимизации скоростей нагрева и обезвоживания пасты предложен способ осциллирования, т. е. попеременный нагрев и охлаждение пластин через определенные промежутки времени. Это позволяет использовать высокотемпературный нагрев при сохранении необходимого качества

пластин и существенном сокращении продолжительности сушки.

Формирование пластин. Высушенные пластины поступают на склад-накопитель и оттуда — на формирование, сущность которого сводится к катодному восстановлению соединений двухвалентного свинца до металлического свинца на отрицательных пластинах, и анодному окислению тех же соединений до диоксида свинца на положительных пластинах. Обычно применяют совместное формирование разноименных пластин, которое проводят в формировочных баках или в батарейных моноблоках. В последнем случае высушенные пластины поступают сначала на сборку батарей и только после этого подвергаются формированию.

Формирование проводят в разбавленной серной кислоте при плотности тока не выше 200 А/м². При погружении пластин в электролит трехосновный сульфат свинца, находящийся в поверхностном слое активной массы, энергично взаимодействует с серной кислотой:

$$3PbO \cdot PbO_4 \cdot H_2O + 3H_2SO_4 \rightarrow 4PbSO_4 + 4H_2O \qquad (7.12)$$

Аналогично реагирует с электролитом оксид свинца.

На отрицательных пластинах образование кристаллов свинца начинается в точках контакта решетки с активной массой. Их дальнейший рост происходит параллельно образованию новых центров кристаллизации. Таким образом, поверхность формируемой пластины состоит из беспорядочно ориентированных дендритных кристаллитов свинца, расположенных на фоне сульфата свинца.

Формирование положительных пластин также начинается у поверхности решетки. В отформированной активной массе присутствуют две кристаллические модификации, ромбическая α-PbO_2 и тетрагональная β-PbO_2, причем вторая является преобладающей. Кристаллы α-PbO_2, имеющие более высокую электрическую проводимость, при определенных условиях создают пространственную ячеистую структуру, которая способствует снижению омических потерь напряжения в активной массе и увеличению срока службы электродов. Установлено симбатное изменение концентрации $3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$ в пасте и α-PbO_2 в отформированной активной массе.

Процессы химического взаимодействия компонентов пасты с серной кислотой и электрохимического образования диоксида свинца протекают параллельно. По дан-

ным Д. Павлова, основные сульфаты разлагаются по реакции (7.12) в течение первых двух часов формирования, тогда как реакция превращения оксида в сульфат свинца продолжается втрое дольше. Поэтому сначала слой $PbSO_4$ в пластинах нарастает и только спустя примерно 4 ч начинает уменьшаться за счет анодного окисления до PbO_2. На начальной стадии формирования происходит преимущественное окисление основных сульфатов и оксида свинца до α-PbO_2, в дальнейшем образуется β-PbO_2 за счет окисления сульфата свинца. В целом формирование протекает неравномерно по толщине пластины: в отформированных электродах модификация β-PbO_2 локализована преимущественно на наружной поверхности, а α-PbO_2 — во внутренних слоях активной массы. Формирование проводят в эбонитовых или стеклопластовых кислотостойких баках, соединенных последовательно. На боковых стенках баков имеются вертикальные пазы, в которые вставляют, чередуя, положительные и отрицательные пластины, соединяя их параллельно.

После сборки пластин баки заливают электролитом (серной кислотой плотностью 1,06—1,12 г/см^3) и оставляют на 1—2 ч. При этом создаются условия для взаимодействия основных сульфатов и оксида свинца с серной кислотой; концентрация электролита соответственно снижается. Затем включают ток. Обычно применяют двухступенчатое формирование: например, при плотности тока 90—100 А/м^2 электролиз ведут 10 ч, при 70 А/м^2 — еще 5—8 ч. Такой режим уменьшает газовыделение на пластинах и повышает эффективность процесса. Температура электролита может достигать 60°С. Окончание формирования определяют по напряжению, которое, достигнув значения 2,6—2,7 В, должно остаться постоянным не менее двух часов. Прекращение роста концентрации электролита также служит признаком окончания процесса.

Формирование пластин производят на конвейере. В качестве оптимального варианта может служить гидротолкающий подвесной конвейер, который предназначен для транспортирования баков с пластинами, объединенных в формировочные группы. Движение конвейера — пульсирующее.

Отформированные пластины подвергают сушке горячим воздухом (не выше 140°С) при интенсивной циркуляции (скорость движения воздуха порядка 4—6 м/с). Для предотвращения образования на поверхности свин-

цовой губки плотного слоя оксида свинца в активную массу отрицательного электрода на стадии приготовления пасты вводится ингибитор окисления свинца, например α-оксинафтойная кислота; производится также обработка раствором H_3BO_3.

Сборка батарей. Для сборки аккумуляторной батареи пластины каждого знака комплектуют в полублоки, к ушкам одноименных пластин припаивают баретку. Электродные блоки, собранные из двух полублоков и снабженные сепараторами, вставляют в ячейки корпуса (моноблока). Поверх каждого блока располагают перфорированный щиток и крышку. Аккумуляторы соединяют перемычками путем пайки. Крышки герметизируют с моноблоком заливочной мастикой. Собранные таким образом батареи после ввинчивания пробок предъявляют ОТК, затем они поступают на склад готовой продукции.

При сборке батарей широко применяют конвейерные линии, оборудованные полуавтоматами, однако доля ручных операций достаточно велика. Поэтому большинство производств отличается трудоемкостью и невысокой производительностью. В последнее время некоторым зарубежным фирмам удалось создать высокопроизводительные автоматы по сборке стартерных батарей, оснащенные АСУТП. Сборочные автоматы производительностью порядка 100 000 батарей в год предполагается использовать на отечественных аккумуляторных заводах.

Техника безопасности и охрана труда. Свинец и его соединения ядовиты, поэтому техника безопасности для работающих на аккумуляторных заводах приобретает первостепенное значение.

Прежде всего необходимо обеспечить максимальную возможную герметизацию машин и механизмов, а также надежную приточно-вытяжную вентиляцию. Особое внимание уделяют участкам приготовления свинцового порошка и паст. Чрезвычайно важно соблюдать в цехах чистоту и порядок, а также правила личной гигиены. В рабочих помещениях запрещается хранить и принимать пищу; работать без респиратора и нерчаток на всех операциях, где это предусмотрено. При работе с серной кислотой необходимы защитные очки, сапоги, перчатки, фартуки во избежание ожогов. Покидать территорию цеха или завода в спецодежде недопустимо. Работающие со свинцом и его соединениями находятся под постоянным врачебным наблюдением.

7.8. Перспективы развития

Важнейшим направлением дальнейшего развития свинцовых аккумуляторов остается повышение их характеристик, прежде всего удельной энергии и срока службы; расширение диапазона рабочей температуры, поскольку уже при —30°С работоспособность аккумулятора резко падает; максимальиое упрощение эксплуатации. Остается актуальиой и задача улучшения технологии.

Улучшение характеристик современиых свинцовых аккумуляторов может быть достигнуто за счет дальнейшего совершенствования конструкции и применения новых материалов, а также в результате повышения коэффициента использования активных масс, который даже при длительных режимах разряда едва достигает 50%, а при коротких разрядах снижается до 5—10%.

Повышение срока службы аккумуляторов с намазными пластинами определяется главным образом мерами борьбы с оплыванием активной массы. Наиболее перспективные из них — применение эффективных волокнистых связующих, а также широкое использование сепараторных чехлов из высокопористых тонких и эластичных полимерных материалов. Радикальным является замена пастированных положительных пластин электродами панцирной конструкции. При этом полностью устраняется оплывание активной массы и резко снижается скорость коррозии токоотводящего каркаса. Для повышения срока службы стартерного аккумулятора требуется разработать панцирный электрод, обладающий минимальным электрическим сопротивлением, это позволит использовать его не только при средних, но и при коротких режимах разряда.

Для *увеличения удельной энергии* аккумулятора требуется прежде всего улучшить работоспособность отрицательного электрода. Используемые в настоящее время расширители недостаточно эффективы. Необходимо проведение поиска новых расширителей, способных существенно повысить коэффициеит использования отрицательной активной массы, особенно при работе в экстремальных условиях. Ставится также задача улучшения заряжаемости электрода при низких температурах. Поиски новых расширителей осложнены отсутствием теоретических представлений о связи структуры органических соединений с их адсорбционными свойствами. Теория, которая позволила бы предсказать адсорбционное поведение того

или иного вещества, находится в начальной стадии развития.

Как показывают расчеты, коэффициент использования активных масс при длительных разрядах можно увеличить примерно на 10% за счет изменения структуры активной массы. Перспективным является метод целенаправленного влияния на проницаемость пассивирующей пленки сульфата свинца с помощью активирующих добавок, изменяющих структурные характеристики активных масс и сульфатных пленок. Другая возможность заключается в использовании внешних факторов, способствующих повышению проницаемости сульфатных пленок и улучшению конвективно-диффузионных условий в порах активных масс, таких, как ультразвуковые колебания или принудительная циркуляция электролита.

Актуальной задачей является математическая и физическая оптимизация конструкции свинцового каркаса для обеспечения максимальной электрической проводимости и механической прочности токоотвода при минимальной затрате материала. Уменьшение массы токоотвода отрицательного электрода можно достигнуть заменой свинцового сплава более легкими материалами (металлизированная и проводящая пластмасса, титан, алюминий и их сплавы).

Одна из наиболее сложных проблем — обеспечение работоспособности свинцовых аккумуляторов в *области низкой температуры* вплоть до —50°С. Емкость электродов при этом резко падает из-за снижения электрической проводимости и роста вязкости электролита, а также снижения растворимости сульфата свинца и уплотнения пассивирующих сульфатных пленок. Более чувствителен к этим изменениям отрицательный электрод, который и лимитирует емкость аккумулятора при низких температурах. Проявляет себя и так называемая *ледяная пассивация* — выпадение кристаллов льда на поверхности электродов. Она становится возможной из-за снижения концентрации электролита в процессе разряда, особенно в зоне положительного электрода. По-видимому, наиболее полное решение этой проблемы достигается заменой свинцового электрода непассивирующимся водородным. Это приводит к разработке и промышленному освоению по существу нового свинцово-водородного аккумулятора (см. гл. 11).

Упрощение правил эксплуатации свинцовых батарей решается усовершенствованием конструкции и созданием технологии производства малообслуживаемых акку-

муляторов, описанных выше. В будущем в малообслуживаемом варианте должны выпускаться не только стартерные батареи, но и аккумуляторы других типов — стационарные, тяговые, вагонные.

Предстоит большая работа по созданию в нашей стране производства малогабаритных безуходных свинцово-кислотных аккумуляторов, призванных частично заменить в приборах и аппаратах бытовой техники герметичные никель-кадмиевые аккумуляторы.

Глава 8

НИКЕЛЬ-ЖЕЛЕЗНЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ

Щелочные ламельные аккумуляторы занимают второе место среди вторичных источников тока по масштабам промышленного производства, уступая лишь свинцовым аккумуляторам. За рубежом преобладают никель-кадмиевые аккумуляторы, в нашей стране более распространены никель-железные (НЖ) аккумуляторы.

Перспективность НЖ аккумуляторов определяется рядом преимуществ, отличающих их от свинцовых источников тока. Это большой ресурс, достигающий 2000—3000 циклов; высокая механическая прочность; простота эксплуатационного обслуживания; более короткий режим заряда; лучшая обеспеченность сырьем. В отличие от никель-кадмиевых НЖ аккумуляторы сравнительно дешевы.

Эти преимущества обусловили монопольное положение НЖ аккумуляторов среди тяговых аккумуляторов отечественного производства, предназначенных для автономного питания электрокаров, электропогрузчиков, рудничных электровозов. Крупный недостаток НЖ аккумуляторов — высокий саморазряд, но для тяговых батарей, циклируемых весьма интенсивно, это не имеет существенного значения. Успешно применяют НЖ аккумуляторы на железнодорожном транспорте для энергоснабжения электрооборудования пассажирских и рефрижераторных магистральных вагонов. И в этом случае повышенный саморазряд не играет роли, поскольку батареи работают в режиме потенциостатического подзаряда от вагонного электрогенератора.

8.1. Теория никель-железного аккумулятора

Электрохимическую систему НЖ аккумулятора принято записывать так: Fe|KOH|NiOOH. В отношении оксидноникелевого электрода эта запись в известной степени условна: активное вещество положительного электрода представляет собой оксид нестехиометрического состава. Активным веществом отрицательного электрода является высокопористая железная губка. Суммарное уравнение разряда:

$$Fe + 2NiOOH + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + 2Ni(OH)_2 \qquad (8.1)$$

Токообразующий процесс на железном электроде протекает по реакции

$$Fe + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2 + 2e^- \qquad E^0 = -0{,}877\ В$$

которая включает две стадии. На первой стадии происходит окисление железа с образованием в растворе феррит-иона

$$Fe + 3OH^- \rightarrow HFeO_2^- + H_2O + 2e^- \qquad (8.2)$$

Растворимость феррита калия при комнатной температуре достигает $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; насыщение им приэлектродного слоя электролита приводит ко второй стадии — гидролизу с выпадением рыхлого осадка гидроксида железа (II):

$$HFeO_2^- + H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + OH^- \qquad (8.3)$$

Разряд по жидкофазному механизму осложнен окислением активной поверхности железа, например, по реакции

$$Fe + 2OH^- \rightarrow FeO + H_2O + 2e^-$$

Возможно образование и других оксидов: Fe_2O_3, FeOOH. Вероятно, растворение железа происходит сквозь оксидную пленку, но изменение ее физико-химических свойств под влиянием различных факторов тормозит анодную реакцию (8.2) и приводит к пассивации электрода, которая усиливается по мере понижения температуры электролита, а также при увеличении разрядного тока. Способствуют пассивации и различные примеси: мышьяк, сурьма, никель, марганец, магний.

Практически единственным эффективным депассиватором железного анода является сульфид-ион, способный ослабить влияние того или иного пассивирующего факто-

ра нлн даже подавить его действие, если это касается вредных примесей. Прочно адсорбируясь на электроде, S^{2-}-ион активирует поверхность железа.

Разрядная емкость пористого железного электрода ограничивается не только пассивацией, но и возрастающим омическим сопротивлением активной массы. Гидроксид железа (II) как продукт разряда образует в объеме железной губки изолирующие прослойки, из-за чего плотность тока распределяется по электроду неравиомерно, отдельные участки разряжаются малоэффективно и коэффициент использования активной массы падает. Повышает переходное омическое сопротивление и сульфид-ион. Поэтому разрядная характеристика железного электрода с депассивирующей добавкой S^{2-} лежит в области менее отрицательного потенциала, но демонстрирует значительно большую продолжительность разряда (рис. 8.1).

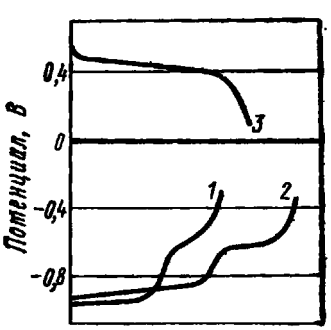


Рис. 8.1. Изменение потенциалов железиого (*1, 2*) и оксидионикелевого (*3*) электродов НЖ аккумулятора при разряде:
1 — железный электрод без депассиватора; *2* — железный электрод с денассиватором 0,2 % FeS

Железный электрод способен подвергаться глубокому разряду с дальнейшим окислением гидроксида железа (II), что соответствует второй площадке на разрядных кривых (рис. 8.1). Основной является реакция

$$Fe(OH)_2 + OH^- \rightarrow \delta\text{-}FeOOH + H_2O + e^- \qquad (8.4)$$

По мере образования метагндроксида железа (III) становится возможной побочная хнмнческая реакция

$$Fe(OH)_2 + 2\delta\text{-}FeOOH \rightarrow Fe_3O_4 + 2H_2O$$

которой способствует повышенне температуры и концентрацин электролнта. Образующнйся магнетит характеризуется пониженной электрохимической актнвностью на стадин катодного восстановленнн до железа. Наличне в активной массе фазы δ-FeOOH, наоборот, благоирнятно влияет на глубниу заряда железного электрода. Поэтому чем глубже разряжен электрод, тем полиее пронсходнт процесс электровосстаиовленнн до металлнческого желе-

за по реакциям (8.2)—(8.4), протекающим в обратном направлении по схеме

$$\delta\text{-FeOOH} \rightarrow Fe(OH)_2 \rightarrow HFeO_2^- \rightarrow Fe \qquad (8.5)$$

Это объясняется тем, что δ-модификация метагидроксида железа (III) обладает высокой дисперсностью и разупорядоченностью кристаллической структуры. Поэтому структура промежуточного соединения $Fe(OH)_2$ в цепочке превращений (8.5) оказывается более тонкодисперсной, чем структура $Fe(OH)_2$, образующегося при обычном неглубоком разряде как конечный продукт. В результате стадия растворения гидроксида железа (II) с последующим восстановлением до металла проходит более полно.

Процесс заряда отрицательного электрода сопровождается побочной реакцией восстановления воды до водорода, скорость которой увеличивается по мере смещения фронта основной реакции в глубину. Этому способствует близость равновесных потенциалов обоих процессов, а также низкое водородное напряжение на железной губке, т. е. с ростом поляризации парциальные токи основного и побочного процессов сближаются и становятся соизмеримыми. Поэтому выход по току железа при заряде не превышает 70%, а эффективность заряда зависит от факторов, влияющих на перенапряжение выделения водорода на поверхности электрода.

Равновесный потенциал железного электрода в щелочном электролите на 0,05 В отрицательнее равновесного водородного потенциала в том же растворе. В этих условиях железный электрод термодинамически неустойчив и подвергается саморазряду по суммарной реакции

$$Fe + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + H_2$$

Самопроизвольное окисление железа происходит также под действием атмосферного кислорода, растворенного в электролите. Саморазряд ускоряется под влиянием примесей в электроде и электролите, а также при повышении температуры. В результате потеря емкости электрода из чистого железа при комнатной температуре достигает 40% за месяц, а из технического железа превышает 80% и зависит от чистоты применяемых материалов.

Исходная активная масса заряженного положительного электрода состоит из метагидроксида никеля (III) в смеси с электропроводящей добавкой графита. В активной массе трубчатых пластин вместо графита используют

тонкие никелевые лепестки. Разряд положительного электрода описывают уравнением

$$NiOOH + H_2O + e^- \rightarrow Ni(OH)_2 + OH^- \qquad E^0 \simeq 0{,}5В \qquad (8.6)$$

В действительности токообразующий процесс протекает по более сложному механизму.

Имеется несколько предпосылок, определяющих особенности катодного процесса с образованием гидроксида никеля (II) и анодного процесса заряда оксидноникелевого электрода. Во-первых, метагидроксида никеля (III) существует в модификациях β- и γ-NiOOH, отличающихся по свойствам, составу и структуре. Во-вторых, фактическая окисленность никеля в заряженном электроде заметно выше стехиометрической. В-третьих, ни одна из модификаций NiOOH нерастворима в щелочном электролите.

Механизм разряда по реакции (8.6) трактуется как твердофазный. Он заключается в переходе протона из воды в гидроксид с дальнейшей диффузией от поверхности раздела фаз к центру зерна активного вещества. Коэффициент диффузии протона в оксидноникелевом кристаллите оценивается значением 10^{-11}—10^{-12} $см^2 \cdot с^{-1}$. Для обеспечения высокой разрядной плотности тока на электроде активная масса должна быть весьма диспергированной, а размер определенной доли частиц графита должен быть меньше размера частиц активного вещества. Снижение потенциала в ходе разряда (см. рис. 8.1) происходит из-за диффузионных ограничений по протонам и омических потерь в точках контакта зерен активного вещества с графитом. При использовании лепесткового никеля переходное омическое сопротивление значительно меньше и более стабильно.

Таким образом, сущность разрядной реакции более точно отражается уравнением

$$NiOOH + H^+ + e^- \rightarrow Ni(OH)_2$$

Закономерности разряда оксидного электрода по твердофазному механизму были рассмотрены (см. 4.1) на примере оксидномарганцевого электрода.

Коэффициент использования активной массы положительного электрода в наиболее благоприятных условиях достигает 80%, а реальный продукт разряда характеризуется окисленностью никеля в пределах $NiO_{1,4}$—$NiO_{1,1}$. Прекращение разрядного процесса вызывается резким возрастанием омической составляющей

электродного потенциала из-за чрезвычайно низкой электрической проводимости гидроксида никеля (II), образующего потенциальный барьер в поверхностном слое зерен.

При заряде положительного электрода протекает реакция, обратная реакции (8.6). Сущность процесса сводится к диффузии протонов в направлении зон контакта зерна с токопроводящей добавкой. С ростом степени окисления электрическая проводимость твердой фазы увеличивается, что способствует более полному протеканию зарядного процесса в объеме активной массы. Одновременно создаются условия для избыточной окисленности, превышающей стехиометрическую $NiO_{1,5}$. Это явление рассматривается как отражение некоторой избыточной концентрации протонных дефектов кристаллической решетки с появлением ионов O^{2-}. Наличие слоистой структуры позволяет считать весьма вероятным участие в зарядной реакции протонов межслоевой воды.

Поскольку исходная фаза представляет собой модификацию β-$Ni(OH)_2$, при заряде образуется преимущественно β-NiOOH, обладающий той же гексагональной решеткой с незначительным изменением кристаллографических параметров. Одновременно происходит образование модификации γ-NiOOH. Росту доли γ-фазы способствуют факторы, препятствующие протеканию упорядоченного процесса, а именно: высокая скорость заряда, повышенная температура и концентрация электролита.

Оба метагидроксида в заряженном состоянии отличаются окисленностью, превышающей стехиометрическую: β-фазе соответствует степень окисления $NiO_{1,6}$ и разрядный потенциал порядка 0,45 В, γ-фазе — соответственно $NiO_{1,70}$—$NiO_{1,85}$ и потенциал около 0,40 В. Повышенная окисленность является неравновесной и постепенно снижается с освобождением избыточного кислорода, соответственно медленно падает бестоковый потенциал электрода.

Электрохимическая обратимость β-NiOOH выше, но выше и саморазряд; впрочем, последнее в случае НЖ аккумулятора несущественно из-за значительно большего саморазряда железного электрода. Плотность γ-NiOOH (3,85 г/см^3) заметно ниже, чем β-NiOOH (4,15 г/см^3), поэтому увеличение доли γ-модификации усиливает рост объема активной массы и в случае плоских ламелей вызывает дополнительную деформацию электрода. Предпочтительнее работать с β-NiOOH, однако в реальных

условиях эксплуатации аккумулятора наблюдается образование смеси обеих модификаций.

При заряде по мере роста анодного потенциала появляются условия для протекания побочной реакции окисления гидроксид-ионов до кислорода по уравнению

$$4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^- \qquad E^0_{pH_{14}} = 0{,}40\ В \qquad (8.10)$$

При комнатной температуре выделение кислорода начинается после сообщения электроду около половины зарядной емкости, однако с повышением температуры перенапряжение выделения кислорода снижается и реакция (8.10) начинает протекать на более ранней стадии заряда.

Положительный электрод в меньшей степени, чем отрицательный, подвержен отравлению посторонними ионами. Примеси магния, кремния, железа снижают разрядную емкость. Добавки бария и особенно кобальта, наоборот, являются активирующими и способствуют, более глубокому разряду, существенно увеличивая коэффициент использования активной массы. Ионы лития, адсорбируясь на электродной поверхности, повышают кислородное перенапряжение и благодаря этому положительно влияют на глубину заряда. Кроме того, литий входит в решетку гидроксида, замещая протон. Это явление приводит к стабилизации диспергированной структуры активной массы, препятствуя агломерации зерен. В результате процесс деградации электрода замедляется и срок службы аккумулятора увеличивается.

8.2. Устройство никель-железных аккумуляторов

Типичный НЖ аккумулятор представляет собой блок плоскопараллельных электродов, помещенный в стальной никелированный корпус (сосуд) прямоугольной формы. Борны выведены через крышку, между ними расположена клапанная пробка, препятствующая выливанию электролита.

Характеристики НЖ аккумулятора зависят прежде всего от конструкции и технологии изготовления электродов, которые различаются по типу токоведущего каркаса. В ламельных электродах активная масса заключена в стальную перфорированную оболочку, в безламельных электродах напрессована или навальцована на стальную сетку. Традиционный является ламельная конструкция, распространенная как в СССР, так и за рубежом. Элек-

трод с плоскими ламелями называют ламельной пластиной, электрод с трубчатыми ламелями — трубчатой.

В отечественных образцах используют только плоские ламели. Это узкие продолговатые коробочки шириной 13 мм и высотой 2,8 мм для отрицательной пластины и 4,0 мм для положительной пластины. Длина ламели зависит от размера аккумулятора. Перфорация прямоугольной формы (0,35×0,18 мм) занимает 15—18% поверхности электрода (этот показатель называют степенью открытия электрода). Ламель изготовляют из двух стальных лент толщиной 0,1 мм (для положительных пластин ленту никелируют), одну из которых профилируют в форме желоба, другая образует крышку. Схема формообразования ламеля показана на рис. 8.2, *а*.

Плоские ламели располагаются в пластине горизонтальными рядами, плотно соединенные одна с другой «в замок» (рис. 8.2, *б*), скреплеиные по краям стальными

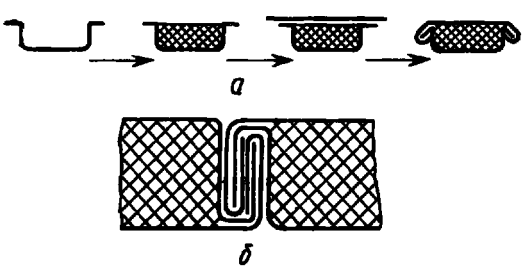


Рис. 8.2. Схема формообразования ламели *(а)* и соединение двух соседних ламелей «в замок» *(б)*

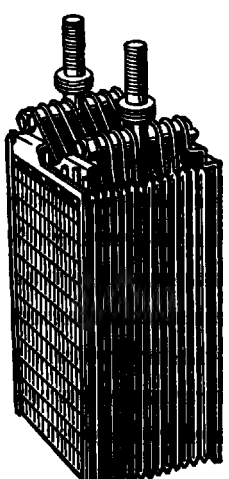
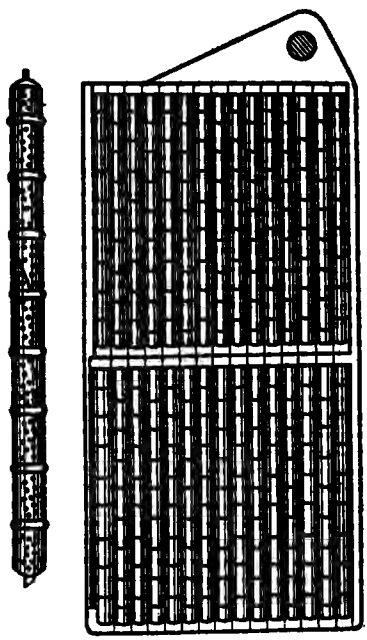


Рис. 8.3. Блок электродов ламельного НЖ аккумулятора

ребрами-токоотводами. Сверху приваривается контактная планка с ушком для сборки пластин в полублок. Два полублока разного знака образуют блок электродов (рис. 8.3), снабжеиный эбонитовыми палочками, которые служат сепараторами для разделения пластин противоположных зиаков. В качестве сепараторов могут примеияться также резиновые жгуты, крупноячеистые полиэтиленовые сетки и другие коиструкции, обеспечивающие между электродами расстояние порядка 2 мм.

Плоские ламели отиосительно просты в изготовлении и допускают применение высокопроизводительного оборудования. Однако они ие обладают необходимой механической прочностью и под давлеиием набухающей оксидоникелевой активиой массы заметно деформируется, утолщаясь на 35—40%. По этой же причине исходная плотность положительной активной массы, равная 1,7 г/см³, недостаточио высока, что отражается на удельной емкости электрода. Электрическое сопротивление электрода в процессе циклирования увеличивается из-за окисления контактной поверхности графита как электропроводящей добавки; кроме того, с графитом в активную массу вносятся вредные примеси. Поэтому аккумуляторы с электродамн такого типа имеют несколько пониженные электрические и эксплуатационные характернстики.



а *б*

Рис. 8.4. Внешнй вид ламели трубчатой конструкцни *(а)* и трубчатой пластнны *(б)*

Более совершеиы по техническим параметрам положительные трубчатые пластины. Трубчатые ламели диаметром 4,5 или 6,4 мм скручивают из перфорированиой ленты спирально н затем заполняют активной массой. Соединительный шов тщательно сглаживают, на трубку для повышеиия прочности надевают бесшовиые кольца. Перфорация круглой формы диаметром 0,2 мм н меньше позволяет получить высокую степень открытня электрода без ослабления прочности стенки ламели. Виешиий вид такой ламели показан на рис. 8.4, *а*.

Трубчатые пластины обладают высокой удельной емкостью, поскольку плотиость активной массы в трубках удается довести до 2,5 г/см³ без опасения деформировать электрод во время работы. В качестве токопроводящей

добавки в активной массе используют лепестковый никель, имеющий в отличие от графита стабильную во времени электрическую проводимость; трубки располагают в пластине вертикально (рис. 8.4, *б*), а межэлектродное расстояние сокращают до 1 мм. Все эти особенности конструкции и технологии с учетом степени открытия электрода до 30% снижают омические потери напряжения в электроде до минимального значения. В результате удельные электрические характеристики аккумуляторов с трубчатыми пластинами более высокие, чем с плоскими ламельными пластинами; выше и их ресурс в циклах.

НЖ аккумуляторы с электродами подобной конструкции не получили массового распространения из-за неблагоприятных технико-экономических показателей. Трубчатые пластины значительно более трудоемки и требуют использования сложного и малопроизводительного оборудования, поэтому их стоимость значительно выше, чем плоских ламельных пластин. Если их применение технически оправдано, то только для положительных электродов.

Дальнейшее усовершенствование отрицательных электродов связано с заменой ламельной конструкции безламельной. Известно несколько вариантов безламельных железных электродов, различающихся главным образом технологией изготовления. Прессованный железомедный электрод применяется в НЖ аккумуляторах французской фирмы SAFT. Он обладает прочностью, стабильностью характеристик и большим ресурсом в циклах (до 3000). Однако в технологическом отношении этот электрод сложен, отличается большой трудоемкостью и, следовательно, высокой себестоимостью. Его температурный интервал невелик: от 10 до 45°С.

Более доступной и дешевой является технология изготовления вальцованных электродов из тонкодисперсной железной губки, разработанная в СССР. Каркасом электрода служит стальная сетка. Высоковосстановленное губчатое железо получают из чистых оксидов железа, оно обладает развитой поверхностью и хорошими технологическими свойствами. Этот электрод отличается прочностью, стабильностью зарядно-разрядных характеристик и имеет ряд неоспоримых преимуществ по сравнению с ламельными электродами (табл. 8.1).

Самой низкой себестоимостью должен обладать намазной железный электрод с полимерным связующим, однако пока его удельная емкость невелика.

Таблица 8.1. **Характеристики железного электрода различной конструкции**

Характеристики	Электрод	
	ламельный	безламельный
Удельная емкость, А·ч/кг	68	110
Плотность активной массы, г/см³	1,3	2,3
Мас. доля активной массы по отношению к массе электрода, %	40	70
Относительное удельное электрическое сопротивление электрода	1	0,51

В конструкции НЖ аккумулятора предусмотрено шламовое пространство под блоком электродов, а также подкрышечное пространство. Аккумуляторы выпускают в металлических корпусах с изоляционным полимерным покрытием или в резиновых изоляционных чехлах. Отдельные типы аккумуляторов имеют пластмассовый корпус.

Подавляющее большинство батарей комплектуется из отдельных аккумуляторов, размещенных в решетчатых ящиках или каркасах. Между аккумуляторами обеспечиваются зазоры для более эффективного охлаждения батареи. Так, аккумуляторы емкостью до 100 А·ч снабжены цапфами (цилиндрическими выступами на корпусе), с помощью которых они крепятся в рамке каркаса. Существуют и батареи, размещенные в пластмассовом моноблоке.

8.3. Характеристики и правила эксплуатации

Ламельные НЖ аккумуляторы выпускают в СССР в широком диапазоне емкости от 8 до 1150 А·ч. Габаритно-массовые и некоторые электрические характеристики наиболее распространенных из них представлены в табл. 8.2.

В условное обозначение аккумулятора могут быть внесены следующие сведения: область преимущественного применения (Т — тяговый), электрохимическая система (НЖ), конкретное назначение (Ш — шахтный, Ф — фонарный), номинальная емкость в А·ч, климатическое исполнение (У), категория размещения (2 — наземное или 5 — подземное шахтное). При обозначении батареи добавляется число последовательно соединенных аккумуляторов, например: батарея 5НЖ-100, батарея 90ТНЖШ-550-У5.

Таблица 8.2. **Параметры некоторых ламельных никель-железных аккумуляторов по ГОСТ 9241—79 (серия НЖ) и ГОСТ 19484—80 (серия ТНЖ)**

Обозначение аккумулятора	Размеры, мм			Масса с электролитом, кг	Конечное напряжение при токе разряда, В			Область преимущественного применения или назначения
	длина	ширина*	высота		$0{,}1\ C_{ном}$	$0{,}2\ C_{ном}$	$0{,}33\ C_{ном}$	
НЖ-22	34	107*	216	1,69	1,0			Электрические аппараты, приборы и средства связи
НЖ-45	55	107*	216	2,78	1,0			
НЖ-60	47	131*	352	4,46	1,0			
НЖ-100	72	131*	352	6,60	1,0			
ТНЖ-350-У2	132	167	368	17,0		1,0	0,8	Электротележки
ТНЖ-550-У2	130	167	561	25,0		0,9	0,8	Электротягачи, электропогрузчики
ТНЖШ-650-У5	155	167	647	33,0		1,0	0,8	Рудничные электровозы
ТНЖ-1150-У2	195	167	785	51,2		1,0	0,8	Электропогрузчики

* Без учета цапф.

За номинальную емкость аккумулятора серии НЖ принимают емкость при 10-часовом разряде и температуре 20°С до напряжения 1,0 В, номинальным режимом тяговых аккумуляторов серии ТНЖ является 5-часовой разряд до напряжения, указанного в табл. 8.1.

Свежезаряженный НЖ аккумулятор имеет значение НРЦ около 1,48 В, которое по мере перехода положительного электрода в равновесное состояние снижается до 1,35 В. Номинальное разрядное напряжение принято равным 1,2 В, изменение фактического напряжения при разряде током от I_{100} до I_1 показано на рис. 8.5. Разрядные характеристики демонстрируют характерную для ламельных аккумуляторов зависимость напряжения и емкости от токовой нагрузки. Главная причина снижения напряжения и емкости — высокое внутреннее сопротивление, усугубляющееся пассивацией железного электрода. Поэтому разряд током I_1, при котором конечное напряжение составляет 0,5 В, представляется предельно допустимым.

По тем же причинам заметно ухудшается работоспособность НЖ аккумулятора при пониженной температу-

ре. Так, при —20°С емкость при 10-часовом разряде равна ~0,7 $C_{ном}$ и при 5-часовом режиме близка 0,6 $C_{ном}$. Повышение температуры электролита выше допустимой 45°С приводит к сокращению срока службы. Так, при систематическом перегреве электролита до 70°С наработка (ресурс) тягового аккумулятора сокращается с 1000 до 500—400 циклов из-за снижения емкости положительного электрода.

Саморазряд НЖ аккумуляторов при 20°С составляет от 50 до 80% за месяц в зависимости главным образом от чистоты активной массы железного электрода.

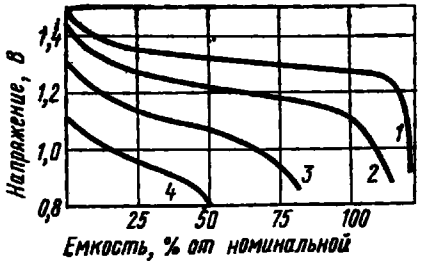


Рис. 8.5. Разрядные характеристики ламельного НЖ аккумулятора при температуре 20 °С:
разряд током 0,01 $C_{ном}$ (1); 0,125 $C_{ном}$ (2); 0,5 $C_{ном}$ (3); 1 $C_{ном}$ (4)

Основные правила эксплуатации НЖ аккумуляторов сводятся к проведению нормальных и усиленных зарядов, контролю и корректировке электролита, своевременной замене сезонных электролитов, поддержанию чистоты.

Нормальным зарядным режимом является заряд током I_4 в течение 6 ч. Аккумулятору сообщается емкость 1,5 $C_{ном}$ и, следовательно, количество электричества, равное 0,5 $C_{ном}$, затрачивается на побочный процесс электролиза воды. Периодически проводят усиленный заряд тем же током в течение 10—12 ч. Расход воды (~0,3 г на 1 А·ч перезаряда) компенсируют, контролируя уровень электролита, который должен быть выше блока электродов на 25—30 мм для аккумуляторов серии ТНЖ и на 10—15 мм для аккумуляторов серии НЖ.

Состав и концентрацию рабочего электролита выбирают в зависимости от температуры, при которой эксплуатируются аккумуляторы (табл. 8.3).

Растворы КОН обладают более высокой электрической проводимостью и поэтому при низкой температуре предпочтительны. Однако при температуре выше 35°С применение этого электролита недопустимо: агломерация активной массы положительного электрода при этом ускоряется и аккумулятор необратимо теряет емкость,

Таблица 8.3. **Выбор электролита в зависимости от температуры**

Температура, °С	Электролит	Плотность, г/см³	Добавка
$5<t<40$	NaOH	1,18—1,20	10 г/л $LiOH \cdot H_2O$
$-15<t<35$	KOH	1,19—1,21	20 г/л $LiOH \cdot H_2O$
$t<-15$	KOH	1,26—1,28	Без добавки

несмотря на добавку гидроксида лития. Раз в квартал электролит для корректировки анализируют, определяя концентрацию щелочи и карбонатов. Карбонаты калия или натрия образуются за счет поглощения CO_2 из воздуха, а также при окислении графита в активной массе, особенно при повышенной температуре. Рост концентрации карбонатов снижает электрическую проводимость электролита, а также ухудшает заряжаемость железного электрода, поэтому при достижении концентрации 70 г/л электролит следует заменить свежим.

При строгом соблюдении правил эксплуатации срок службы ламельных НЖ аккумуляторов можно значительно увеличить по сравнению с гарантируемым.

8.4. Перспективы развития

Современные ламельные никель-железные аккумуляторы имеют удельную энергию в пределах от 20 до 28 Вт·ч/кг при наработке от 1000 до 1500 циклов. Удельная энергия НЖ аккумуляторов с безламельными железными электродами достигает 32 Вт·ч/кг и соизмерима с тем же параметром лучших тяговых свинцовых аккумуляторов с панцирными электродами. Однако возможности никель-железной системы до настоящего времени далеко не исчерпаны. Продолжает оставаться низким (на уровне 25—20%) коэффициент использования железной активной массы. Велика металлоемкость электродов и аккумулятора в целом.

Представляются перспективными направления, связанные с коренным усовершенствованием электродов и других элементов конструкции, включая корпус.

Среди безламельных отрицательных электродов наиболее многообещающим является железный спеченный электрод, который получают спеканием в водородной атмосфере чистого высокоактивного железного порошка. При разряде током трехчасового режима он обеспечи-

вает 40%-ное использование активной массы при стабильной емкости. Применив этот электрод в паре с металлокерамическим оксидноникелевым, японские исследователи достигли удельной энергии НЖ аккумулятора порядка 55 Вт·ч/кг.

Реальное повышение удельной емкости на 40% по сравнению с традиционным ламельным получено при работе с моноламельным оксидноникелевым электродом. Доля активного материала в массе электрода достигла 70% по сравнению с 50% у существующих. Значительно снижено внутреннее омическоее сопротивленне.

Новые идеи касаются сепарнрования электродов, облегчения корпуса, улучшения работоспособности положительного электрода при длительном циклировании. Одновременно предстоит найти новые технологические решения, направленные на снижение трудоемкостн н себестоимости изделий. Повышение электрических и эксплуатационных характеристик представляется невозможным без ужесточення технических требованнй к чистоте электролита, исходного сырья и материалов.

Реализация этих и других потенциальных возможностей позволит, как считают специалисты, создать НЖ аккумуляторы нового поколения с удельной энергией до 70 Вт·ч/кг и ресурсом до 2000 циклов. При освоении серийного производства усовершенствованные НЖ аккумуляторы смогут по технико-экономическим показателям превзойти тяговые свинцовые аккумуляторы в традиционных областях применения, а также представят интерес как источники питания перспективных моделей электромобилей.

Глава 9

НИКЕЛЬ-КАДМИЕВЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ

Никель-кадмиевые (НК) аккумуляторы по сравнению с НЖ обладают лучшей работоспособностью в условиях повышенной токовой нагрузки и пониженной температуры, а также малым саморазрядом. Ламельные НК аккумуляторы, аналогичные по устройству НЖ, применяют в составе тяговых и других батарей.

В 1950 г. появились промышленные образцы герметичных НК аккумуляторов. За последиее время

аккумуляторы этого типа получили широкое распространение. Этому способствовали следующие преимущества: отсутствие выделения электролита и газов, исключение контроля и корректировки электролита, работа в любом положении, способность выдерживать форсированный заряд и разряд, нечувствительность к перезаряду, стабильность разрядных характеристик в широком токовом интервале, возможность эксплуатации в диапазоне температуры от —40 до +50°С.

Недостаток НК аккумуляторов — их высокая стоимость, связанная с трудоемкой технологией и с дефицитностью кадмия и никеля.

9.1. Теория никель-кадмиевого аккумулятора

По аналогии с никель-железной никель-кадмиевая электрохимическая система имеет вид $Cd|KOH|NiOOH$. При разряде протекает суммарная реакция

$$2NiOOH + Cd + 2H_2O \rightarrow 2Ni(OH)_2 + Cd(OH)_2$$

Электрохимическое поведение положительного электрода в щелочном электролите (см. гл. 8) в НК и НЖ аккумуляторах одинаково. Остановимся на особенностях реакций, характерных для кадмиевого электрода.

На первой стадии разряда происходит окисление кадмия до гидроксида, причем этому предшествует образование адсорбциоиного гидрокомплекса:

$$Cd + OH^- \rightleftarrows CdOH^-_{адс}$$

$$CdOH^-_{адс} + OH^- \rightarrow Cd(OH)_2 + 2e^- \qquad E^0 = -0{,}809\text{-В} \quad (9.1)$$

Наряду с устойчивой β-модификацией образуется активная неустойчивая модификация α-$Cd(OH)_2$, которая, по-видимому, определяет скорость растворения гидроксида с образованием кадматного комплекса:

$$Cd(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow [Cd(OH)_4]^{2-}$$

Растворимость тетрагидроксокадмата калия относительно невелика и составляет $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, однако фактическая коицентрация значительно выше из-за пересыщения приэлектродного слоя. В результате происходит распадение кадмат-иона по реакции

$$[Cd(OH)_4]^{2-} \rightarrow \beta\text{-}Cd(OH)_2 + 2OH^-$$

Осадок гидроксида не компактный, и поэтому пассивацию кадмиевого электрода связывают с торможением переноса OH^--ионов сквозь пористый слой β-$Cd(OH)_2$. Существуют и иные представления о пассивации кадмия; так, некоторое значение придают оксиду кадмия, предположительно блокирующему электродную поверхность.

Как и в случае железного электрода, пассивация кадмия усиливается по мере роста разрядного тока и снижения температуры. Область активного растворения кадмиевой губки по этим параметрам значительно шире и, кроме того, сильно зависит от конструкции и технологии отрицательного электрода.

При заряде первичной является реакция восстановления тетрагидроксокадмат-иона до кадмия, убыль концентрации которого непрерывно компенсируется растворением гидроксида кадмия. Перенапряжение электродной реакции невелико. Поскольку водородное перенапряжение на кадмии значительно, а равновесный потенциал водородного электрода более электроотрицательный, чем равновесный потенциал кадмиевого электрода, заряд протекает эффективно со 100%-ным выходом по току. Только после сообщения электроду около 80% зарядной емкости начинается побочная реакция

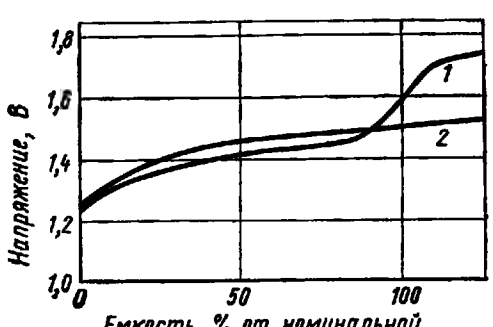


Рис. 9.1. Изменение напряжения при заряде негерметичного *(1)* и герметичного *(2)* НК аккумулятора

выделения водорода. На рис. 9.1 (кривая *1*) показан подъем напряжения и горизонтальный верхний участок, отвечающий реакции электровосстановления воды до водорода.

Особая роль отводится кадмиевому электроду в гер-

метичном НК аккумуляторе. Одним из условий герметизации является осуществление замкнутого кислородного цикла. Сущность его в том, что кислород, образующийся при заряде на положительном электроде по реакции

$$4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$$

способен восстанавливаться на кадмии до OH^--ионов. Процесс протекает в режиме работы газодиффузионного электрода (см. 6.2) при соблюдении определенных условий. Так, использование тонкослойного матричного электролита позволяет наиболее эффективно осуществлять транспорт кислорода к электродной поверхности; определенное соотношение структурных характеристик сепаратора и кадмиевого электрода дает возможность обеспечить ту газонаполненность пор, которая отвечает оптимальным условиям ионизации кислорода.

По мере повышения скорости реакции

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \qquad (9.2)$$

которая обычно лимитируется лишь диффузионными ограничениями, соответственно снижается скорость реакции заряда

$$Cd(OH)_2 + 2e^- \rightarrow Cd + 2OH^-$$

Поэтому при достижении 100%-ного выхода по току по реакции (9.2) процесс заряда кадмиевого электрода прекращается. Это должно произойти до начала выделения на кадмиевом электроде водорода (рис. 9.1, кривая *2*). Образование H_2 на отрицательном электроде не протекает в том случае, если отрицательная активная масса находится в избытке по отношению к активной массе положительного электрода. На практике этот избыток в расчете на зарядную емкость составляет от 20 до 100%.

Саморазряд кадмиевого электрода с выделением водорода термодинамически невозможен (см. рис. 3.4). Снижение емкости заряженного НК аккумулятора происходит из-за побочной реакции окисления кадмия растворенным в электролите кислородом с образованием плотных плохо растворимых оксидных слоев. Существенный вклад в саморазряд аккумулятора вносит положительный электрод, который снижает емкость с выделением кислорода. На скорость саморазряда влияют примеси в электролите и активных массах, температура, особенности конструкции электродов.

9.2. Устройство и характеристики

Никель-кадмиевые аккумуляторы отличаются большим разнообразием конструкций. В зависимости от функционально-конструктивных особенностей аккумуляторы делят на ламельные и безламельные, а также на закрытые и герметичные. По форме корпуса различают аккумуляторы призматические, дисковые и цилиндрические.

Ламельные НК аккумуляторы аналогичны ламельным НЖ аккумуляторам (см. гл. 8). В отечественных образцах используют только плосколамельные пластины, в зарубежных — положительные пластины трубчатой конструкции, отрицательные — плосколамельной.

Согласно ГОСТ 9240—79 выпускают ламельные НК аккумуляторы номинальной емкостью от 13 до 125 А·ч, их масса с электролитом от 0,75 до 6,60 кг. Номинальная емкость соответствует разряду током I_{10} до напряжения 1,0 В, номинальное напряжение 1,20 В. Емкость аккумулятора этой серии при температуре —20°С снижается до $0{,}6C_{ном}$ и при —40°С — не ниже $0{,}2C_{ном}$. Саморазряд за месяц не превышает 25% и в дальнейшем растет медленнее: после полугода хранения в заряженном состоянии при 20°С сохраняется емкость не менее $0{,}5\ C_{ном}$. Общая наработка при циклировании номинальным режимом составляет не меньше 1000 циклов. Разрядные характеристики ламельного аккумулятора при разряде током от I_{10} до $2I_1$ показаны на рис. 9.2. Удельная энергия НК аккумуляторов того же порядка, что и ламельных НЖ (т. е. не превышает 25 Вт·ч/кг), и заметно снижается с ростом токовой нагрузки (см. гл. 8).

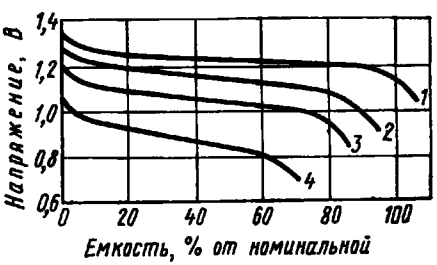


Рис. 9.2. Разрядные характеристики ламельного НК аккумулятора при температуре 20 °С и разряде тока: *1* — 0,1 $C_{ном}$; *2* — 0,5 $C_{ном}$; *3* — 1 $C_{ном}$; *4* — 2 $C_{ном}$

В *безламельных* аккумуляторах применяют электроды нескольких конструкций: металлокерамические, фольговые, вальцованные, прессованные, намазные.

Металлокерамический спеченный электрод представ-

ляет собой высокопористую никелевую пластину (пористость — до 80%) с диаметром пор менее 10 мкм, в объем которой введена активная масса. Пластину изготовляют методом спекания в водородной атмосфере при температуре до 900°С из смеси порошкообразного карбонильного никеля с порообразователем, например карбамидом. В качестве токоотводящего каркаса используют решетку или сетку из никеля или никелированной стали с ушком.

Пластину заполняют активной массой многократно чередующейся пропитки растворами соответствующей соли и щелочи. Для изготовления положительного электрода используют раствор нитрата никеля, для изготовления отрицательного электрода — раствор хлорида кадмия.

Металлокерамические электроды получили распространение благодаря высокой электрической проводимости и устойчивому контакту активной массы с металлокерамическим токоотводом, прочности и стабильной толщине при циклировании. Их недостатком следует считать высокий удельный расход никеля, который составляет 15—20 г/А·ч по сравнению с 4—4,5 г/А·ч у ламельных электродов, а также слишком трудоемкую технологию. Поэтому стоимость аккумуляторов с такими электродами весьма высока.

Разновидностью металлокерамического электрода является фольговый электрод, представляющий собой гибкую металлокерамическую ленту толщиной 0,4—0,6 мм с каркасом из никелевой фольги.

Отрицательные кадмиевые электроды могут быть также вальцованными, прессованными или намазными; в качестве токоведущего каркаса используют металлическую сетку, решетку или перфорированную фольгу. Активная масса готовится на основе оксида кадмия и содержит стабилизирующую добавку гидроксида никеля и активирующую добавку ПАВ (обе добавки вводятся и в металлокерамический электрод). Такие электроды значительно дешевле, технология поддается механизации. Однако они менее прочны, имеют худшую электрическую проводимость и при использовании в герметичных аккумуляторах не столь эффективны.

Положительные безламельные электроды не набухают при циклировании, это позволяет снизить межэлектродное расстояние до минимальных размеров. Для этого используют тонкие сепараторы из ткани или нетканого

материала типа перхлорвиниила или полипропилеиа. Сепараторы должны быть гидрофильными, химически стойкими, хорошо проницаемыми для кислорода.

Закрытые аккумуляторы с безламельными электродами имеют традиционное устройство. Конструкция герметичных аккумуляторов имеет особенности. В связи с этим кратко рассмотрим основные принципы герметизации аккумулятора.

Источником давления, способного разрушить полиостью загерметизированный аккумулятор, являются кислород и водород, выделяющиеся на электродах в качестве побочных продуктов при заряде или перезаряде. Чтобы превратить давление в безопасиый фактор либо не допустить его рост, требуется реализовать одно из следующих условий: 1) снабдить аккумулятор прочным корпусом, способным выдержать предполагаемое давление; 2) исключить приборными методами опасное повышение давления прекращением заряда; 3) создать условия для реализации замкнутых газовых циклов; 4) снабдить аккумулятор предохранительным клапаном (такой аккумулятор называют герметизированным, см. разд. 7.6).

Реализация первого условия ведет к утяжелению коиструкции, снижению удельных характеристик и допустима для образцов малых размеров. Второе условие реализуется в специальных случаях применением зарядно-разрядиых автоматизироваиных устройств (см. разд. 3.4). Единственным универсальным способом оказывается реализация замкнутого кислородиого цикла при одновременном исключении выделеиия водорода. Расчет на водородный цикл необоснован, поскольку скорость ионизации H_2 на оксидноникелевом электроде значительно ниже скорости ионизации O_2 на кадмиевом электроде. На практике одновременно прибегают к некоторому упрочнению корпуса, рассчитанному на определеиное избыточное давление, которое не исключается при эксплуатации аккумулятора. Оио даже желательио, так как ускоряет процесс ионизации кислорода. Применеиие предохранительного клапана допустимо для аккумуляторов некоторых типов, работающих в составе батареи, так как исключает опасные последствия переполюсовки (переразряда), также вызывающей газовыделение.

Таким образом, в конструкции герметичного аккумулятора должно быть предусмотрено следующее: плотная сборка электродов с сепаратором, легко проницаемым для кислорода; матричный электролит, допускающий от-

крытие части пор кадмиевого электрода для реализации условия трехфазной границы (см. гл. 6); избыточное количество разряженной отрицательной активной массы; достаточно прочный корпус.

Прямоугольные (призматические) аккумуляторы обычно имеют металлокерамические электроды, но достаточно часто отрицательный электрод является вальцованным или прессованным. Стальной тонкостенный корпус упрочнен ребрами жесткости — гофрами. Согласно ГОСТ 24958—81 выпускают аккумуляторы серии НКГ (никель - кадмиевый герметичный) емкостью от 0,4 до 16 А·ч, работоспособные в интервале температуры окружающей среды от —20 до +45°С, причем емкость аккумулятора при —20°С составляет не меньше 0,3 $C_{ном}$. Типичные разрядные характеристики таких аккумуляторов даны на рис. 9.3 и 9.4. Средняя наработка при циклировании может достигать 1000 циклов, при этом признаком отказа считается емкость ниже 0,6 $C_{ном}$. В дисковых аккумуляторах применяют прессованные электроды, заключенные в ламели из никелевой сетки, и реже — металлокерамические (спеченные). Так устроены дисковые аккумуляторы серии Д (ГОСТ 11258—79) от Д-0,025 до Д-0,55 номинальной емкостью от 0,025 до 0,55 А·ч. Их конструкция в принципе не отличается от конструкции герметичных дисковых источников тока других сис-

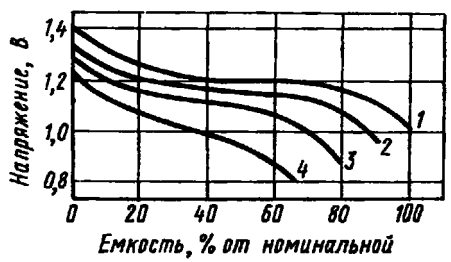


Рис. 9.3. Разрядные характеристики герметичного НК аккумулятора при температуре 20 °С и разряде тока: *1* — 1 $C_{ном}$; *2* — 2 $C_{ном}$; *3* — 3 $C_{ном}$; *4* — 5 $C_{ном}$

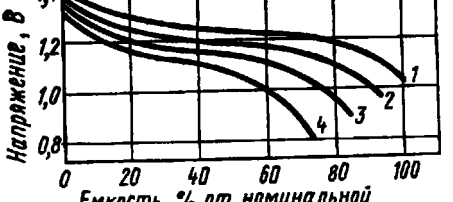


Рис. 9.4. Влияние температуры на разрядные характеристики герметичного НК аккумулятора при токе 1 $C_{ном}$ и температуре: *1* — 20 °С; *2* — 0 °С; *3* — минус 10 °С; *4* — минус 20 °С

тем, хотя некоторые характериые особеиности имеются (напримеp, налнчне между крышкой и отрицательиым электродом газового пространства, образуемого плоской контактной пружиной).

Аккумуляторы серии Д рассчитаны иа длительиый ($I_{ном}=0{,}1C_{ном}$) или среднй ($I_{ном}=0{,}2C_{ном}$) режим разряда при температуре окружающей среды от —20 до 45 °С. Срок службы таких аккумуляторов составляет ие меиее двух лет.

Цнлиндрическне аккумуляторы имеют чаще всего спечеиные (фольговые) электроды, туго скручеиные спиральио. Благодаря наличию тонких электродов с предельно развитой рабочей поверхностью аккумуляторы этого типа в наибольшей степеии приспособлеиы к работе в экстремальных условиях эксплуатации, лучше других выдерживают короткие режимы разряда и форсированные режимы заряда.

В последиее десятнлетие был налажен промышлеиный выпуск цилнндрических аккумуляторов рулонной конструкции со спеченным положительным и вальцованным отрицательным электродами. Эти аккумуляторы емкостью от 0,15 до 4,0 А·ч имеют размеры, соответствующне стаидартному ряду цилиидрических источииков тока многоцелевого назиачения, утверждениому МЭК (см. табл. 4.1).

Они рассчитаны на разряд в широком диапазоие токовой нагрузки и температуры, снабжены шариковыми или иными клапанами многократного действия, исключающими опасное повышение давления при нарушеиии режнма эксплуатации.

Герметичиые никель-кадмиевые аккумуляторы обладают высокими эксплуатациоиными характеристиками, включая многолетний срок службы, многие из них отличаются достаточно высокой удельиой мощностью. Их удельная эиергия в среднем ие превышает 20—25 Вт·ч/кг и для лучшнх образцов достигает 40 Вт·ч/кг.

Фактором, ограиичивающим распространеиие никель-кадмиевых аккумуляторов, остается их высокая стоимость. Тем не менее их широко используют для питания радиоаппаратуры, медицинской аппаратуры, в светотехнике, в качестве аварийных и буфериых источников питания.

Глава 10

СЕРЕБРЯНО-ЦИНКОВЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ

Серебряно-цинковые (СЦ) аккумуляторы приобрели известность благодаря высокой удельной энергии, в 3—4 раза превышающей удельную энергию лучших аккумуляторов других систем. Их недостатком являются малый срок службы и высокая стоимость.

В настоящее время СЦ аккумуляторы иаходят применение в самых разнообразных областях науки и техники. Их используют в радио- и телеаппаратуре, в контрольно-измерительных и медицинских приборах, в аэрокосмической и военной технике, при проведении океанографических исследований и др. Например, фирма Yardny (США) выпускает 19 типоразмеров СЦ аккумуляторов емкостью от 0,5 до 525 А·ч, которые применяют более чем в 50 видах различных изделий.

10.1. Теория серебряно-цинкового аккумулятора

В СЦ аккумуляторах реализуется электрохимическая система Zn|KOH|AgO. Как и в рассматриваемых выше (см. гл. 4) щелочных первичных элемеитах, здесь применяют порнстый цинковый электрод, обладающий высокой электрохимической обратимостью. Продуктами разряда являются металлическое серебро и оксид (или гидроксид) цинка. Токообразующий процесс описывается суммарной реакцией

$$AgO + Zn \rightarrow Ag + ZnO$$

При разряде отрицательного электрода сохраняются общие закономерности (см. гл. 4). Токообразующая анодная реакция многоступенчата и может быть описана схемой

$$Zn \xrightarrow{-2e^- + 4OH^-} [Zn(OH)_4]^{2-} \rightarrow Zn(OH)_2 \rightarrow ZnO \qquad (10.1)$$

Таким образом, анодное растворение цинка в щелочных электролитах сопровождается образоваиием цинкатных растворов повышенной против равновесной концентрации цинката. Так, в 10 М растворе КОН химически растворяется 88 г/л цинка, электрохимически — 250 г/л. Образование пересыщенных цинкатных растворов в ус-

ловиях ограниченного объема электролита приводит к разложению цинкатного комплекса. Выпадающий в осадок оксид цинка характеризуется рыхлой структурой, благодаря чему пассивация электродной поверхности не наступает, хотя и создаются предпосылки для концентрационной поляризации.

Суммарная скорость анодного растворения цинка в щелочи определяется скоростью собственно электрохимического процесса. Максимальный ток в области активного растворения зависит от концентрации щелочи, температуры и конструкции электрода. Цинковые электроды с достаточно развитой поверхностью могут обеспечивать работу при плотностях тока до 3 кА/м². Процесс анодного растворения цинка прекращается в результате его пассивации. Конечная причина пассивации в условиях ограниченного объема электролита — образование на поверхности электрода уплотненного слоя оксида цинка.

Заряд отрицательного электрода протекает по жидкофазному механизму. Первичным является процесс электровосстановления тетрагидроцинкат-иона до металлического цинка. Из-за склонности цинка к дендритообразованию структура активной массы получается разветвленной и электрохимически активной. Для того чтобы этот процесс был локализован в порах и не выходил за пределы пластины, используют тесную сборку электродов с минимальным свободным объемом электролита. В противном случае дендриты цинка прорастают сквозь сепаратор и вызывают короткое замыкание электродов.

Разряд положительного электрода протекает по сложному механизму. На первой стадии процесса потенциалопределяющей является реакция

$$2AgO + H_2O + 2e^- \rightarrow Ag_2O + 2OH^- \qquad E^0 = 0{,}604 \text{ В} \quad (10.2)$$

После того как поверхность зерен активного вещества покроется тонким слоем оксида серебра (I), потенциалопределяющей становится реакция

$$Ag_2O + H_2O + 2e^- \rightarrow 2Ag + 2OH^- \qquad E^0 = 0{,}345 \text{ В} \quad (10.3)$$

хотя емкость электрода по-прежнему определяется фазой оксида серебра (II). При этом потенциал электрода снизится примерно на 0,25 В. Ступенчатый характер катодной хронопотенциальной кривой определяет разрядную характеристику СЦ аккумулятора. На рис. 10.1 четко выделяются две ступени напряжения — при 1,85 и 1,55 В.

Заряд серебряного электрода протекает также двухступенчато. На начальном этапе серебро окисляется до оксида серебра (I):

$$2Ag + 2OH^- \rightarrow Ag_2O + H_2O + 2e^-$$

Этой реакции отвечает нижняя площадка на зарядной кривой рис. 10.1. Однако Ag_2O является полупроводником с удельной электрической проводимостью $\sim 10^{-6}$ См/м, поэтому после образования оксидной пленки (ее толщина ~ 20 монослоев Ag_2O) наступает пассивация электрода. Потенциал повышается примерно на 0,3 В до значения, отвечающего следующему анодному процессу — образованию оксида серебра (II) по суммарной реакции

$$Ag + 2OH^- \rightarrow AgO + H_2O + 2e^-.$$

Этот процесс при заряде является преобладающим и соответствует $\sim 70\%$ сообщаемой электроду емкости, что следует из соотношения верхней и нижней площадок зарядной кривой рис. 10.1. К концу заряда в электроде остается до 4% металлического серебра, образующего токопроводящий каркас, а также некоторое количество Ag_2O. Коэффициент использования активной массы серебряного электрода составляет от 80 до 60% в зависимости от режима разряда, а отдача по емкости близка 100%.

Рис. 10.1. Изменение напряжения серебряно-цинкового аккумулятора при заряде (*1*) и разряде (*2*) током 0,1 $C_{ном}$

Окончание заряда четко фиксируется новым подъемом напряжения до площадки, отвечающей процессу электроокисления воды до кислорода.

Самопроизвольное растворение цинка в щелочи — одна из основных причин потери емкости серебряно-цинкового аккумулятора при его длительном хранении в заряженном состоянии. Выделение водорода, сопутствующее этому процессу, затрудняет конструирование герметичного источника тока. Скорость саморазряда зависит главным образом от перенапряжения выделения водорода на цинковом электроде. При этом первостепенную

роль играет степень чистоты цинка и электролита. Наиболее вредны примеси никеля, мышьяка, сурьмы и особенно железа, содержание которого не должно превышать 0,0005% в активной массе и 0,003 г/л в электролите.

Введение в цинковый электрод металлической ртути методом амальгамации резко снижает скорость саморазряда. Оптимальное содержание ртути 2%.

10.2. Устройство и характеристики серебряно-цинкового аккумулятора

Для СЦ аккумуляторов характерны (рис. 10.2) прямоугольная форма корпуса, плоскопараллельное расположение электродов и матричный электролит.

Положительный электрод *1* представляет собой пластину, изготовленную из серебряного порошка прессованием с последующим спеканием при температуре 450°С. Токоотводом служит серебряная проволока *5*. Отрицательный электрод *2* готовят из смеси цинкового порошка с оксидом цинка с добавлением карбоксиметилцеллюлозы или другого связующего; каркас — проволочный или сетчатый.

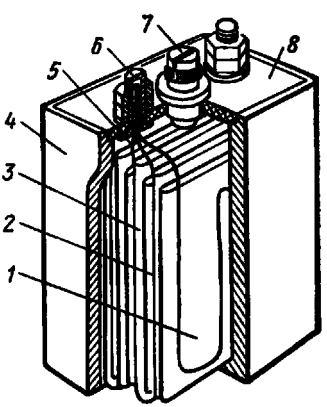


Рис. 10.2. Устройство серебряно-цинкового аккумулятора:

1 — положительный электрод; *2* — отрицательный электрод; *3* — сепаратор; *4* — корпус; *5* — токоотвод; *6* — борн; *7* — клапан; *8* — крышка

Жесткие требования предъявляют к сепаратору *3*, который должен облздать высокой стойкостью в концентрированных растворах щелочи при температуре от —50 до 120°С; быть устойчивым по отношению к такому сильному окислителю, как оксид серебра (II); набухать в электролите, увеличивая в 2—3 раза свою толщину, для обеспечения плотной сборки электродов; препятствовать прорастанию дендритов цинка и коллоидных частиц серебра. Лучше других удовлетворяет этим требованиям гидратцеллюлозная пленка. Применяют комбинированную сепарацию: к трем-четырем слоям полимерной пленки добавляют слой капроновой ткани со стороны положительного электрода для

защиты плеики от прямого контакта с AgO и слой щелочестойкой бумаги, в которую обернут цинковый электрод.

Электролит (10 М раствор КОН) пропитывает электроды и сепараторы и почти ие имеет свободного объема. Поэтому при заряде в электрохимическом процессе участвует лишь цинкат, находящийся в порах. Это затрудняет образование цинковых деидритов за пределами электрода.

Корпус *4* изготовлен из прочной прозрачной (или полупрозрачиой) пластмассы (например, сополимера акрилонитрила со стиролом), чтобы можно было визуальио контролировать уровеиь электролита. На крышке *8* имеется два или четыре борна *6* (конструкцию см. рис. 2.5, *в*), а также клапан *7* для стравливания образующегося при саморазряде водорода.

Серебряно-цинковые аккумуляторы характеризуются сочетаиием высокой разрядной мощности с большой удельной энергией, достигающей при номинальном режиме 120—135 Вт·ч/кг. Для этого имеются следующие предпосылки: высокая теоретическая удельная емкость цинка и оксида серебра (II) (см. табл. 2.1); высокие коэффициеиты использования активных веществ (до 60% для отрицательного и до 80% для положительного электродов); достаточно высокое разрядное напряжение (~1,5 В); иизкая относительная масса элементов конструкции.

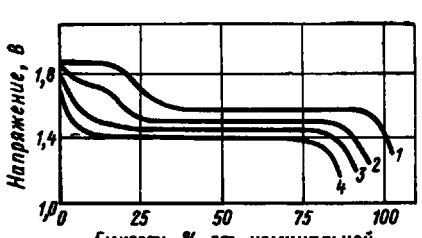


Рис. 10.3. Разрядные характеристики СЦ аккумулятора при температуре 20 °С и разряде тока:
1 — 0,1 $C_{ном}$; *2* — 0,5 $C_{ном}$; *3* — 1 $C_{ном}$; *4* — 2 $C_{ном}$

Разрядные характеристики СЦ аккумуляторов, судя по данным рис. 10.3, отличаются стабильностью, если не считать начальный участок напряжения, который тем короче, чем выше разрядный ток. Возрастаиие тока мало влияет иа емкость и разрядиое напряжеиие. Эта закономерность, связанная как с малой поляризацией электродов, так и с очень низким внутреиним электрическим сопротивлением, является отличительной чертой серебряио-циковых источников тока.

Рабочим интервалом температуры считается диапазон от 70 до —20°С, хотя работоспособность сохраняется и при —40°С. Понижение температуры повышает внутреннее электрическое сопротивление и усиливает процессы пассивации. Так, при снижении температуры с +20 до —20°С разрядное напряжение при номинальном токе разряда I_{10} уменьшается с 1,55 до 1,40 В, а емкость изменяется следующим образом:

Температура, °С	20	0	—10	—15	—20	—25
Емкость, % от $C_{ном}$	100	95	82	63	50	40

Повышение температуры несколько улучшает электрические характеристики, но заметно сокращает срок службы.

СЦ аккумуляторы обладают сравнительно низким саморазрядом, который не превышает 2—4% в месяц. На лучших образцах этот показатель снижен до 15% в год.

Основной недостаток СЦ аккумуляторов — малый ресурс (наработка) в циклах, что связано прежде всего с появлением точечных коротких замыканий со стороны отрицательного электрода в процессе циклирования. Цинк в условиях заряда склонен к дендритообразованию, что отмечалось выше. Эта тенденция усиливается с повышением тока в сочетании с увеличивающейся концентрационной поляризацией. Поэтому дендриты чаще появляются к концу заряда в зонах краевого эффекта, т. е. по краям электродов. Особенно недопустим с этой точки зрения перезаряд цинкового электрода.

Чем на больший ток разряда рассчитан аккумулятор, тем короче срок службы. Повышение тока в известной степени увеличивает концентрацию цинката в той части электролита, которая находится вне электрода (например, в гидратцеллюлозной пленке). Одновременно рост токовой нагрузки перегревает аккумулятор. Рост температуры в свою очередь увеличивает растворение оксидов серебра в электролите, которые в результате окисляют полимерную пленку, разрушая ее. Оба обстоятельства повышают вероятность прорастания сепаратора дендритами цинка. Поэтому аккумуляторы, рассчитанные на ток $2I_1$, имеют гарантированный ресурс 10—15 циклов, а те, которые предназначены для длительных разрядов, могут работать в течение 80—100 циклов.

Актуальной задачей перспективного развития СЦ

аккумуляторов является поиск новых материалов для сепаратора, которые обладают более высокой химической стойкостью, а также повышенными кристаллодержащими свойствами. Имеются сообщения о разработке иовых сепараторов (фирма Yardny, США), которые позволили повысить ресурс до 400 циклов.

Серебряио-цииковые аккумуляторы заряжают или стабилизироваиным током 10—20-часового заряда до напряжеиия ие выше 2,05 В, или стабилизированным иапряжением 1,96—2,00 В в течение ~16 ч. Храиить аккумуляторы лучше в разряженном состояиии во избежаиие растворения оксидов серебра, разрушающих гидратцеллюлозную пленку.

Стоимость СЦ аккумуляторов достаточно высока, поэтому их применение оправдано в тех изделиях, для которых высокие удельные характеристики ХИТ играют решающую роль.

Глава 11

АККУМУЛЯТОРЫ ДРУГИХ СИСТЕМ

11.1. Никель-цинковые аккумуляторы

Интерес к иикель-цинковому (НЦ) аккумулятору обусловлен рядом его достоииств: относительио высокими удельной энергией и разрядным напряжением в широком иитервале токовых нагрузок и температуры, способностью к быстрому заряду. Этот сравнительно недорогой аккумулятор рассматривается как перспективный для энергосиабжения электромобилей и других изделий.

Электрохимическая система Zn|KOH|NiOOH для аккумулятора была предложена Ф. Михайловским (1899). В 1930-е годы были предприняты большие, но малоуспешные усилия (Г. Друмм, Т. Н. Калайда и др.) для практической реализации системы. Только после разработки обратимых цинковых электродов для СЦ аккумуляторов в 1950-е годы были возобновлены работы по иикель-цинковой системе.

При разряде НЦ аккумулятора на положительном электроде протекает реакция (8.6), а на отрицательном электроде — реакция по схеме (10.1). Суммариое уравиеиие токообразующего процесса имеет вид

$$Zn + 2NiOOH + H_2O \rightarrow 2Ni(OH)_2 + ZnO \qquad (11.1)$$

Как видио из уравнения (11.1), КОН при разряде, как и в случае СЦ аккумуляторов, ие расходуется. Это позволяет уменьшать объем электролита до минимума, необходимого для пропитки активных масс и сепараторов. При работе расходуется только вода, в связи с чем уровень электролита в аккумуляторе повышается при заряде и соответствеиио понижается в процессе разряда.

Отличительная эксплуатационная особеиность НЦ аккумулятора — необходимость проведеиия периодических глубоких разрядов для обеспечеиня стабильной работы по сроку службы. Это связано с различной отдачей по току у оксиднонкелевого и цинкового электродов. Заряд цинкового электрода происходнт при практически 100%-ном использоваиии тока, тогда как для полного заряда оксидионикелевого электрода необходимо сообщить 30—35% избыточной емкости. Это приводит к постепенному иакоплеиию заряженной фазы в активной массе цннкового электрода. Поэтому при дальнейшем циклироваиии требуется или прерывать заряд аккумулятора по достижеиин полной заряжеииости цинкового электрода, или продолжать заряд в условиях выделеиия водорода на цннке, чтобы полностью зарядить оксидноиикелевый электрод. Оба эти пути нежелательиы. Первый из них ухудшает удельные характеристики аккумулятора, второй приведет к ускорению прорастания цнпковых деидритов через сепаратор.

По своей конструкции инкель-цинковый аккумулятор в традиционном исполиении аналогичен серебряно-цинковому.

Электродиый блок имеет плотную упаковку, а электроды противоположиого знака отделены друг от друга несколькими слоями сепаратора.

Осиовиым компонентом активной массы отрицательного электрода, так же как и в СЦ аккумуляторе, является оксид цинка. В качестве связующего используют добавку 5—10%-иой эмульсии фторопласта. Дли снижения саморазряда вводят иигибиторы коррозии; обычно это металлы (ртуть, свинец, кадмий отдельно или в различных комбииациях), повышающне перенапряженне выделеиия водорода на цинке. Электроды изготавливают методом прессования нли вальцевания на токоотводящий каркас, которым служит медная сетка или растяжная фольга без покрытия или покрытая кадмием или свинцом. Для аккумуляторов длительиого

срока службы в состав активной массы вводят $Ca(OH)_2$, образующий труднорастворимый цинкат кальция.

В качестве положительного электрода используют металлокерамический оксидноникелевый электрод, применяемый в никель-кадмиевых аккумуляторах. Обладая высокой работоспособностью, в том числе при жестких режимах эксплуатации, такой электрод имеет высокую стоимость, поскольку при его изготовлеиии используется карбонильный иикель. Однако электроды ламельной конструкции из-за более иизкой эиергоемкости и отравления цинкатными ионами в никель-цииковом аккумуляторе не применяются. Ведутся исследоваиия по разработке технологии изготовления неспеченных безламельиых положительных электродов, которые в связи с меньшей массой основы обладают более низким расходом никеля иа едииицу емкости электрода и в 2—3 раза меиьшей стоимостью по сравнению с металлокерамическим электродом. До настоящего времени электроды этого типа обладают поииженной удельной энергией и небольшим сроком службы.

Изыскаиие сепараторных материалов для никель-цинковых аккумуляторов встречает дополнительные затруднения по сравнению с серебряно-цинковыми. Это вызвано иеобходимостью перезаряда оксидноникелевого электрода, в ходе которого выделяющийся кислород оказывает разрушающее действие на сепараторы. На положительиом электроде применяют иеткаиые материалы, обеспечивающие достаточное количество электролита у электрода. На отрицательном электроде используют гидратцеллюлозные пленки, которые для увеличения стойкости обрабатывают растворами, содержащими ионы серебра и других тяжелых металлов.

Как в отечественной, так и в зарубежной практике обычно используют электролит, содержащий 5—7 моль/л КОН. При такой концентрации уменьшается разрушеиие металлокерамических оксидноникелевых электродов, а обратимость цииковых электродов остается достаточио высокой. Кроме того, 7 М раствор КОН обладает иаиболее низкой температурой замерзания и максимальиой электрической проводимостью. Для обеспечеиия более глубокого заряда оксидноиикелевого электрода в электролит вводится добавка $LiOH \cdot H_2O$ с содержанием 10—15 г/л. Одновременно она является замедлителем старения цинкатного раствора. Для стабилизации свойств цинкового электрода в электролит могут

вводить также различные поверхностио-активные добавки.

По своим удельным характеристикам никель-цинковый аккумулятор уступает серебряио-цинковому и сравним с серебряно-кадмиевым. Его удельная энергия составляет 50—75 Вт××ч/кг, что в 2—3 раза выше НК и НЖ аккумуляторов. НЦ аккумуляторы имеют пологую разрядную кривую в широком диапазоне разрядных токов (рис. 11.1) и температуры (рис. 11.2).

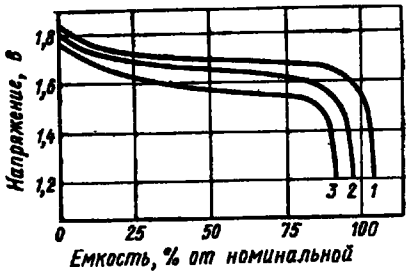


Рис. 11.1. Разрядные характеристики НЦ аккумулятора при температуре 20 °С и разряде током:
1 — 0,06 $C_{ном}$; *2* — 0,5 $C_{ном}$; *3* — 1 $C_{ном}$

Рис. 11.2. Влияние температуры на разрядные характеристики НЦ аккумулитора при токе 0,5 $C_{ном}$ и температуре:
1 — 20 °С; *2* — 5 °С; *3* — минус 10 °С; *4* — минус 20 °С

Никель - цинковый аккумулятор может разряжаться относительно большим током — до 4 $C_{ном}$. При восьмичасовом заряде постоянным током отдача по току составляет 70%. Повышение отдачи по току до 85% достигается проведением заряда при постоянном напряжении. Этот способ позволяет сократить продолжительность заряда до 2,5—3,5 ч. Величина разрядной емкости аккумулятора зависит от степени перезаряда положительного электрода. Оптимальным с точки зрения обеспечения высоких удельных характеристик и длительного срока службы является перезаряд 120—140% от номинальной емкости.

Саморазряд НЦ аккумулятора обусловлен саморазрядом положительного электрода как из-за нестабильности высших оксидов никеля, так и в связи со снижением электрохимической активности при нахождении в цинкатном растворе. Суммарно за 6 мес хранения в за-

ряжеиием состоянии теряется до 30% номинальиой емкости. Саморазряд цинкового электрода с выделеиием водорода при использовании ингибиторов коррозии иаходится на уровне саморазряда электрода СЦ аккумулятора.

До настоящего времени ресурс аккумуляторов невелик и составляет 150—200 циклов при глубине разряда до 80%. При использовании на 30—25% иомииальиой емкости наработка увеличивается до 400 циклов. Емкость положительного электрода уменьшается иа 15—20%, и связано это в основном с осаждением оксида цинка в порах электрода, образующегося при старении цинкатных растворов.

Основной фактор, лимитирующий срок службы,— изменение формы цинкового электрода при длительной обратимой работе. В связи со значительиой растворимостью цинка в щелочном электролите наблюдается постепенная потеря массы с краев и верхней части электрода и ее накопление в средней. Это приводит к уменьшению активной площади электрода и преждевременной пассивации при анодной поляризации чрезвычайно уплотненной средней части. Аккумулятор теряет разрядную емкость, создаются благоприятные условия для возникновения коротких замыканий.

Для уменьшения потери цинка с поверхности электрода необходимо создать такие условия, чтобы цинковый электрод работал преимущественно на вторичном процессе. Ускорить выпадение в порах цинкового электрода оксида цинка можно введением в электролит специальных добавок. Ухудшение электрохимических свойств цинкового электрода связано также с укрупнением активных частиц при циклировании. Диспергирования активной массы можно добиться применением в качестве добавок высокомолекулярных поверхиостно-активных веществ.

Выход аккумулятора из строя, как и для СЦ аккумулятора, связан в первую очередь с появлением шунтирующих межэлектродных замыканий через образующиеся при заряде дендриты цинка. Срок службы аккумулятора существенно зависит от применяемого сепаратора. Усовершенствование сепараторов идет по лиии синжения степени набухания гидратцеллюлозных пленок, а также в направлении изыскаиия новых химически стойких сепараторов.

Промышленное внедрение иикель-цинковых аккуму-

ляторов сдерживается небольшим сроком службы и высокой стоимостью металлокерамического оксидноникелевого электрода. Определенные успехи в увеличении срока службы достигнуты при разработке НЦ аккумулятора с вибрирующим цинковым электродом или сепаратором.

Большое внимание в последнее время уделяется созданию герметичных никель-цинковых аккумуляторов, которые могут быть применены для питания аппаратуры взамен НК и СЦ аккумуляторов. Разрабатывается технология изготовления миниатюрных никель-цинковых аккумуляторов дисковой конструкции.

11.2. Серебряно-кадмиевые аккумуляторы

Ближайший аналог СЦ аккумулятора — серебряно-кадмиевый (СК) аккумулятор, предложенный в 1950-е годы. По конструкции они близки и имеют аналогичные: серебряный спеченный электрод, микропористый, набухающий в щелочи полимерный сепаратор, электролит — 10 М раствор КОН, прозрачный тонкостенный корпус из прочного полимерного материала. Кадмиевый прессованный (или вальцованный) электрод армирован сетчатым каркасом.

Благодаря замене цинкового электрода кадмиевым аккумулятор приобрел ценные эксплуатационные свойства. В СК акумуляторе сочетаются высокая удельная мощность и стабильность разрядной характеристики СЦ источников тока с большим сроком службы, характерным для НКГ аккумуляторов, хотя последние имеют вдвое более низкие удельные характеристики.

Основные токообразующие реакции были рассмотрены ранее и описываются уравнениями (9.1), (10.2) и (10.3). Таким образом, суммарная реакция разряда

$$AgO + Cd + H_2O \rightarrow Ag + Cd(OH)_2$$

Значение ЭДС составляет 1,413 В, что близко значению НРЦ при температуре 20°С. Номинальное напряжение СК аккумулятора 1,1 В соответствует напряжению при 10-часовом режиме разряда. При токе I_1 напряжение снижается до 1,03—1,00 В, но стабильность разрядной характеристики сохраняется. Рабочим является интервал температуры от +70 до —20°С.

Закономерности влияния разрядного тока и температуры на электрические характеристики, свойственные

СЦ аккумуляторам, справедливы в основном и для СК аккумуляторов.

Саморазряд СК аккумулятора составляет порядка 15% в год и лимитируется процессами, протекающими с участием положительного электрода. В их основе лежат преимущественно реакции вазимодействия гидроксидов или оксидов серебра с гидратцеллюлозной пленкой либо продуктами ее разрушения. Первой из этих реакций предшествует растворение оксидов серебра в растворе КОН; скорость растворения увеличивается с ростом температуры и разрядного тока. В результате комплексы серебра типа $[Ag(OH)_3]^{2-}$ восстанавливаются на поверхности пленки до металлического серебра, разрушая сепаратор. Вторая реакция проходит на поверхности твердой фазы и приводит к восстановлению AgO до Ag_2O и Ag_2O до Ag, например, продуктами деструкции пленки.

Срок службы СК аккумулятора в 5—10 раз превышает срок службы СЦ аккумулятора. Различие объясняется тем, что электрокристаллизация кадмия при заряде не сопровождается образованием дендритов подобно цинковым, и опасность преждевременных коротких замыканий исключается. Решающее значение в определении ресурса в циклах приобретает процесс химического и отчасти механического разрушения сепаратора. В зависимости от глубины разряда ресурс составляет от 200—300 циклов при глубоких разрядах до 600 и больше при глубине разряда 25—50%.

Емкость СК, как и СЦ аккумулятора, в общем случае лимитируется емкостью положительного электрода, но по мере циклирования ухудшаются характеристики и отрицательного электрода. Наблюдается агломерация активной массы и преждевременная пассивация кадмия с резким снижением коэффициента использования. Для того чтобы затормозить эти процессы, в активную массу вводят гидроксид никеля (II) в качестве добавки, стабилизирующей структуру кадмиевой губки, и полиэтиленоксид как депассиватор при разряде.

СК аккумуляторы прямоугольной и дисковой формы выпускают некоторые зарубежные фирмы. Так, фирма Yardny предлагает 16 типоразмеров аккумуляторов с номинальной емкостью от 0,1 до 300 А·ч. Их удельная энергия лежит в интервале 48—75 Вт·ч/кг или 90—160 Вт·ч/дм^3.

СК акумуляторы относят к наиболее дорогостоящим

вторичным источникам тока. Как и СЦ аккумуляторы, они содержат около 4—5 г/А·ч металлического серебра. Поэтому их целесообразно применять в тех случаях, когда источники тока других систем оказываются с точки зрения электрических и эксплуатационных характеристик недостаточно эффективными.

11.3. Металлогазовые аккумуляторы

Металлогазовыми называют аккумуляторы, у которых один из электродов является газовым, а другой — твердофазным. Идея герметичного металлогазового аккумулятора принадлежит Б. И. Центеру и А. И. Клоссу (1964), которые предложили серебряно-водородный, кислородно-кадмиевый и никель-водородный аккумуляторы. Последний из них, основанный на системе $H_2|KOH|NiOOH$, наиболее удачен.

В никель-водородном (НВ) аккумуляторе использованы водородный газожидкостной электрод в виде тонкой металлокерамической пластины с платиновым катализатором (такие электроды применяют в топливных элементах) и металлокерамический положительный электрод НК аккумулятора. Матричный электролит имеет дозированный объем, пропитывая электроды и пористый сепаратор и оставляя часть пор открытыми. Блок электродов помещен в герметичный металлический корпус цилиндрической или сфероидной формы, снабженный гермовыводами.

При разряде на отрицательном электроде происходит окисление водорода до воды, а на положительном протекает реакция (8.6). Токогенерирующий процесс описывается уравнением

$$2NiOOH + H_2 \rightarrow 2Ni(OH)_2 \qquad E^0 = 1{,}32 \text{ В}$$

При заряде реакция протекает справа налево и на отрицательном электроде образуется водород, который накапливается в замкнутом объеме корпуса до заданного давления в пределах от 3,5 до 10 МПа (рис. 11.3).

НВ аккумуляторы удобно собирать в батарею в общем корпусе без опасения утечки тока: отсутствие свободного электролита исключает возможность появления шунтирующих цепей. Аккумуляторы в составе батареи обладают редким преимуществом быть нечувствительными к перезаряду или переразряду при циклировании. При перезаряде весь образующийся на положительном

электроде кислород поступает на водородный электрод и там каталитически взаимодействует с водородом с образованием воды. Давление при этом не возрастает и лишь наблюдается повышение температуры. После полного разряда наиболее слабого аккумулятора (емкость лимитируется положительным электродом), когда давление газа падает до 0,4—0,6 МПа, в результате переполюсовки на положительном электроде начинает выделяться водород. Его объем равен объему водорода, разрядившегося на отрицательном электроде, поэтому никаких вредных последствий не наблюдается.

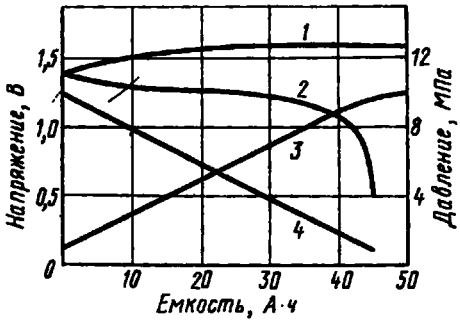


Рис. 11.3. Изменение напряжения *(1, 2)* и давлении *(3, 4)* при заряде *(1, 3)* и разряде *(2, 4)* НВ аккумулятора емкостью 40 А·ч

Разрядные характеристики НВ аккумулятора достаточно стабильны при среднем напряжении 1,25 В. Максимальный ток разряда НВ аккумулятора достигает $2\,C_{ном}$, его ресурс составляет от 600 (при 100%-ном разряде) до 10000 циклов (при 30%-ной глубине разряда). Удельная энергия НВ батарей емкостью 3—60 А·ч достаточно велика (55—70 Вт·ч/кг). Недостаток НВ аккумулятора — высокий саморазряд в пределах 6—12% в сутки, вызванный взаимодействием водорода с гидроксидом никеля, поэтому эти источники тока имеют ограниченное техническое применение.

В США НВ батареи используют для работы в буферном режиме на спутниках Земли при длительности циклирования до 5 лет. Они представляют интерес также в качестве источников энергоснабжения электромобилей.

Одна из главных проблем развития — снижение стоимости батарей, что возможно при замене платиновых катализаторов и металлокерамических электродов более дешевыми материалами.

В последнее время интенсивно разрабатывается герметичный свинцово-водородный аккумулятор, реализующий систему $H_2|H_2SO_4|PbO_2$.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Дайте термодииамическое обосиоваиие теории двойиой сульфатации свиицового аккумулятора.
2. Какие факторы влияют иа самораэрид свиицового аккумулитора?
3. Обосиуйте оптимальиую плотиость электролита свиицового аккумулятора. Почему в стартериых батареях оптимальиаи плотность кислоты 1,28 г/см^3, а в стационарных 1,20 г/см^3?
4. По каким причииам (ие меиее четырех) происходит оплываиие активиой массы положительиого электрода свиицового аккумулятора?
5. Какие условия обеспечивают создаиие герметизированиого свиицоиого аккумулятора?
6. В чем отличие малообслуживаемого от безуходиого свиицового аккумулитора?
7. Сравните между собой характеристики железиого и кадмиевого электрода щелочных аккумуляторов. Какие преимущества и иедостатки вмеет каждый из них?
8. Сформулируйте преимущества и иедостатки ламельиых и безламельиых НК аккумулитоpов.
9. Чем объясиить различие зарядиых характеристик герметичиого и иегерметичиого НК аккумулятора?
10. Рассмотрите условии протекаиия иа кадмиевом электроде при заряде НК аккумулятора трех катодиых реакций: восстаиовлеиие гидроксида кадмия, воды, кислорода.
11. В чем заключаетси опасность перезаряда СЦ аккумулятора?
12. Какие электроды определяют срок службы НЖ, НК, СЦ, НЦ аккумуляторов? Дайте обосвоваиие.
13. Постройте заиисиости $W_{уд}=f(N_{уд})$, привлекая дополнительиую литературу, для свиицовых, НЖ, НК и СЦ аккумуляторов и проаиализируйте их изаимиое расположеиие.
14. Предложите 3—4 варианта 12-вольтоиой аккумуляторной батареи для портатиииого телевизора. Обосиуйте выбор. Расположите батареи выбраиных систем в порядке предиочтительности по различиым иаиболее важиым с вашей точки зреиия характеристикам.
15. В чем заключаютси превмущества в недостатки металлогазовых аккумулиторов?

Общая

Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. 4-е изд. — М.: Высшая школа, 1984.

Багоцкий В. С., Скундин А. М. Химические источники тока. — М.: Эиергоиздат, 1981.

Лукьянов П. М. История химических промыслов и химической промышленности России. Электрохимическая промышленность. — М.: Наука, 1965. Т. 6.

К разделу I

Беляев Б. В. Работоспособность химических источников тока. — М.: Связь, 1979.

Ксенжек О. С., Шембель Е. М., Калиновский Е. А., Шустов В. А. Электрохимические процессы в системах с пористым матрицами. — Киев: Вища школа, 1983.

Чизмаджеа Ю. А., Чирков Ю. Г. Пористые электроды // В кв.: Киметнка сложиых электрохимическнх реакцвй. — М.: Наука, 1981.

К разделу II

Дамье В. Н., Рысухин Н. Ф. Производство первичвых хвмическвх источников тока. 3-е изд. — М.: Высшая школа, 1980.

Кромптом Т. Первичные источиии тока. — М.: Мир, 1986.

Лидоренко Н. С., Мучвик Г. Ф. Электрохимнческие генераторы. — М.: Эверговздат, 1982.

Петрин Б. К. Химические источвикн тока с высокой энергоемкостью (Итогв науки и техники). — М.: ВИНИТИ, 1986. Т. 8.

К разделу III

Дасояи М. А., Агуф И. А. Современная теорня свиицового аккумулятора. — Л.: Эвергия, 1975.

Дасоян М. А., Агуф И. А. Основы расчета конструнрования н технологии провзводства свинцовых аккумуляторов. — Л.: Энергия, 1978.

Кромптои Т. Вторичные источнвки тока. — М.: Мир, 1985.

Теньковцев В. В., Центер Б. И. Основы теорнв и эксплуатацви герметнчиых викель-кадмиевых аккумуляторов. — Л.: Эвергоатомиздат, 1985.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 5
Введение 6

РАЗДЕЛ I
ОСНОВЫ ТЕОРИИ, КОНСТРУКЦИИ И ЭКСПЛУАТАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Глава 1. **Вопросы теории ХИТ** 10
1.1. Терминология 10
1.2. Процесс разряда 13
1.3. Введение в теорию пористого электрода 17

Глава 2. **Вопросы конструкции и классификации ХИТ** . . 23
2.1. Электроды 24
2.2. Электролиты 30
2.3. Сепараторы 33
2.4. Конструктивные особенности элементов и батарей 35
2.5. Классификация 38

Глава 3. **Практическое использование ХИТ** 44
3.1. Электрические характеристики 45
3.2. Эксплуатационные характеристики 57
3.3. Особенности эксплуатации 69
3.4. Области применения 75
3.5. Использование вычислительной техники 78
Контрольные вопросы и задания 84

РАЗДЕЛ II
ПЕРВИЧНЫЕ И ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Глава 4. **Элементы с водным и неводным электролитом** 87
4.1. Марганцево-цинковые элемеиты 87
4.2. Ртутно-цинковые элементы 111
4.3. Серебряно-цинковые элементы 117
4.4. Воздушно-цинковые элементы 120
4.5. Элементы с неводным электролитом 124

Глава 5. **Резервные батареи** 135
5.1. Водоактивируемые батареи 136
5.2. Ампульные батарен 142
5.3. Тепловые батареи 146

Глава 6. **Топливные элементы** 148
6.1. Отличительные особенности 149
6.2. Условия протекания электродных процессов 151
6.3. Кислородно-водородные топливные элементы 157
Контрольные вопросы и задания 162

РАЗДЕЛ III
АККУМУЛЯТОРЫ

Глава 7. **Свинцовые аккумуляторы** 164
7.1. Теория свинцового аккумулятора 165
7.2. Устройство стартерных свинцовых батарей 171
7.3. Устройство свинцовых аккумуляторов других типов 174
7.4. Электрические и эксплуатационные характеристики 177
7.5. Правила эксплуатации 186
7.6. Безуходный свинцовый аккумулятор 189
7.7. Произволство стартерных батарей 193
7.8. Перспективы развития 199

Глава 8. **Никель-железные аккумуляторы** 201
8.1. Теория никель-железного аккумулятора 202
8.2. Устройство никель-железных аккумуляторов 207
8.3. Характеристики и правила эксплуатации 211
8.4. Перспективы развития 214

Глава 9. **Никель-кадмиевые аккумуляторы** 215
9.1. Теория никель-кадмиевого аккумулятора 216
9.2. Устройство и характеристики 219

Глава 10. **Серебряно-цинковые аккумуляторы** 224
10.1. Теория серебряно-цинкового аккумулятора 224
10.2. Устройство и характеристики серебряно-цинкового аккумулятора 227

Глава 11. **Аккумуляторы других систем** 230
11.1. Никель-цинковые аккумуляторы 230
11.2. Серебряно-кадмиевые аккумуляторы 235
11.3. Металлогазовые аккумуляторы 237
Контрольные вопросы и задания 239

Литература 240